

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA, MENCIÓN FÍSICA

**EFFECTO KONDO EN MOLÉCULAS Y ÁTOMOS SOBRE
SUPERFICIES METÁLICAS**

Joaquín Fernández
Doctorando

Armando A. Aligia
Director

Miembros del Jurado
Pablo S. Cornaglia (Instituto Balseiro)
Gonzalo Torroba (Instituto Balseiro)
Luis O. Manuel (Instituto de Física de Rosario)

Marzo de 2019

Física de la Materia Condensada – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A mi madre Fabiana y a mi padre Raúl.

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Resumen	vii
Abstract	xi
1. Introducción	1
1.1. Efecto Kondo	1
1.2. El modelo de la impureza de Anderson	3
1.2.1. Régimen de Kondo	6
1.2.2. Hamiltoniano de Anderson $SU(4)$	8
1.3. Teoría para la conductancia diferencial medida con un microscopio de efecto túnel	12
1.3.1. Sistema impureza-metal	13
1.3.2. Sistema punta-impureza-metal	15
1.3.3. Conductancia túnel medida por el STM	16
2. El efecto de los estados superficiales en la densidad local de estados y en el efecto Kondo	21
2.1. Modificación de la densidad local de estados superficiales por impurezas no magnéticas	21
2.1.1. Introducción	21
2.1.2. Modelo y formalismo	25
2.1.3. Resultados	30
2.1.4. Conclusiones y comentarios	33
2.2. El efecto de una densidad de estados escalonada en la temperatura de Kondo	34
2.2.1. Introducción	34
2.2.2. Modelo y formalismo	35
2.2.3. Resultados	37
2.2.4. Conclusiones y comentarios	48

3. El efecto Kondo en Co sobre Ag(111)	51
3.1. Introducción	51
3.2. Análisis de la simetría	53
3.3. Modelo y formalismo	56
3.4. Resultados experimentales	58
3.5. Resultados teóricos	62
3.6. Conclusiones y comentarios	67
4. El efecto Kondo en FePc sobre Au(111)	69
4.1. Introducción	69
4.2. Análisis de la simetría	70
4.3. Modelo y formalismo	72
4.4. Resultados experimentales	74
4.5. Resultados teóricos	75
4.6. Conclusiones y comentarios	83
5. Conclusiones generales	85
Apéndices	87
A. Poor man's scaling	87
B. Expresiones generalizadas de la aproximación de bosones esclavos en campo medio	91
B.1. Para un escalón en la densidad de estados de conducción	91
B.2. Para un hamiltoniano de Anderson de tres canales	93
C. Límite de acoplamiento fuerte del hamiltoniano de Anderson de tres canales	99
Bibliografía	105
Publicaciones	111
Agradecimientos	113

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio detallado del efecto Kondo que ocurre en moléculas y átomos colocados sobre superficies metálicas. Para ello, se resuelven modelos similares al de la impureza de Anderson utilizando diferentes técnicas ya conocidas como la aproximación “non-crossing” (NCA), bosones esclavos en campo medio (SBM-FA) y “poor man’s scaling” (PMS). Se sabe que estos métodos de resolución reproducen correctamente las escalas energéticas características del modelo más simple (una banda de conducción y una impureza magnética con espín $1/2$). Sin embargo, en situaciones físicas más cercanas a la realidad, el modelo debe ser extendido. En la presente tesis se desarrollan estas generalizaciones a la vez que se examinan las virtudes y limitaciones de cada una de las aproximaciones, haciendo especial hincapié tanto en las simetrías bajo las cuales se transforman los orbitales de estas moléculas y átomos como en las propiedades espectrales del metal en donde se posicionan, analizando particularmente la naturaleza de los estados.

En el capítulo 1 se realiza una reseña histórica del efecto Kondo y se introducen los conceptos fundamentales que se utilizan en la tesis: El modelo de la impureza de Anderson, el régimen de Kondo y el hamiltoniano de Anderson con simetría $SU(4)$. Además, se presentan las ecuaciones para la determinación de la conductancia diferencial experimental medida con un microscopio de efecto túnel (STM).

Con el objetivo de adentrarse en aspectos cualitativos en torno al rol que cumple la superficie metálica, en el capítulo 2 de la tesis se presenta un análisis teórico y experimental para el caso de la superficie (111) de la plata. El experimento muestra que la densidad espectral de los estados superficiales medida por la conductancia diferencial $G(V) = dI/dV$ con un microscopio de efecto túnel (STM) puede sufrir modificaciones si se introducen arreglos simples de átomos de cobalto colocados sobre la superficie. Específicamente, se analizan los cambios producidos por resonadores que consisten en dos paredes paralelas de estos átomos depositados sobre la superficie de Ag(111). Mediante un modelo simple en donde el efecto de los átomos que conforman las paredes se modela a través de un potencial local atractivo, sumado a efectos de acoplamiento entre la impureza de cobalto con los estados superficiales y volumétricos, se pueden comprender las características principales de la conductancia observada experimentalmente. El propósito principal de esta investigación es adquirir una noción más amplia

respecto a la perturbación atómica en la densidad local de estados (LDOS) de la superficie metálica en los experimentos STM. A su vez, el análisis teórico de los cambios en la LDOS resulta un buen ejemplo en donde se permite extraer la proporción de los estados superficiales y volumétricos en estudios de estados topológicos.

A continuación, se presenta una investigación teórica referida al rol de la banda de estados de conducción en el efecto Kondo. Las superficies (111) de metales como el cobre, la plata y el oro son frecuentemente utilizadas como sustratos para muchas observaciones de este fenómeno. Estos metales se caracterizan por una banda de estados superficiales con una densidad de estados (ρ_s) que es aproximadamente constante y que comienza a una energía D_i^s ligeramente por debajo de la energía de Fermi. Considerando el hamiltoniano de Anderson más simple, se evalúa la escala de temperatura característica T_K en función de la posición en energía del fondo de la banda D_i^s a través de procedimientos numéricos y analíticos. El análisis de las soluciones obtenidas resulta de gran utilidad para quienes estudian este fenómeno, puesto que permite poner en evidencia la efectividad de los algoritmos utilizados regularmente. Por otra parte, mediante la interpretación de los resultados se encuentra una ley de potencias simple para la magnitud de T_K en función de D_i^s , que depende de la magnitud de las hibridaciones entre la impureza magnética y los estados superficiales y volumétricos, así como también de la energía del nivel localizado de la impureza y la repulsión coulombiana en el mismo.

Empleando conceptos descriptos con anterioridad, el capítulo 3 de la tesis se dedica a desarrollar el caso particular del efecto Kondo originado por una impureza de cobalto sobre una superficie (111) de plata. Este sistema se examina experimentalmente sobre una región que inicialmente está repleta de estas impurezas. Utilizando la técnica de manipulación de átomos mediante el STM, se limpia una área de trabajo la cual manifiesta fluctuaciones de ρ_s en función de la posición. Posteriormente, se coloca un átomo de cobalto en diferentes posiciones de ese área, lo que posibilita estudiar este fenómeno en función de la magnitud local de la densidad espectral estados superficiales. Se obtiene una relación aproximadamente lineal entre la temperatura de Kondo T_K y ρ_s . Esto se interpreta en base a un modelo de Anderson que incluye los grados de libertad de espín y orbital de la impureza devenidos de un análisis de la simetría puntual de los orbitales $3d$ del cobalto, obteniendo un buen acuerdo con los resultados experimentales. Los resultados que se extraen de este modelo evidencian la importancia de los estados superficiales en la temperatura de Kondo, que normalmente son menospreciados en la literatura, y constatan a su vez la relevancia del comienzo de la banda de conducción superficial en estos sistemas.

Finalmente, en el capítulo 4 se estudia un sistema compuesto por una molécula de ftalocianina de hierro (FePc) colocada sobre la superficie (111) del oro. Esta estructura presenta una gran riqueza en términos de los comportamientos que se ven en la con-

ductancia diferencial experimental, en donde se advierten dos escalas de energía diferentes: una antiresonancia angosta que está montada sobre un pico ancho. Extendiendo el modelo de Anderson para el caso de tres canales, se describe el sistema incluyendo los orbitales relevantes que están parcialmente llenos: los orbitales degenerados $3d_\pi$ ($\pi = xz, yz$) y el orbital $3d_{z^2}$. Con un análisis del estado fundamental se puede caracterizar el sistema como un líquido de Fermi, lo que permite analizar el problema con una SBMFA generalizada. Esta aproximación permite, para parámetros razonables, describir muy bien el espectro experimental. Se muestra que el efecto Kondo tiene lugar en dos etapas, con diferentes escalas que se corresponden con las diferentes hibridaciones entre el baño y los orbitales con simetría z^2 y $xz-yz$. Este modelo también permite recuperar el resultado para el ancho de las resonancias Kondo cuando uno de los dos canales está ausente, lo que permite un análisis respecto a la dependencia mutua que presentan estas dos escalas de energía.

Palabras clave: MODELO DE LA IMPUREZA DE ANDERSON, APROXIMACIÓN “NON-CROSSING”, BOSONES ESCLAVOS EN CAMPO MEDIO, “POOR MAN’S SCALING”, MICROSCOPIO DE EFECTO TÚNEL, DENSIDAD LOCAL DE ESTADOS, COBALTO, SUPERFICIE DE PLATA, FTALOCIANINA DE HIERRO, SUPERFICIE DE ORO.

Abstract

In this work, we present a detailed study of the Kondo effect taking place in molecules and atoms in metal surfaces. For this purpose, we solve the impurity Anderson model using different known techniques, like non-crossing approximation (NCA), slave bosons in the mean field approximation (SBMFA), and poor man's scaling (PMS). These approaches are known to reproduce correctly the characteristic scales of this phenomenon for the simplest model (one conduction band and one magnetic impurity with spin $1/2$). However, in physical situations closer to reality, an extension of this model is required. In the present thesis, we develop these generalizations while we look into the virtues and limitations of the approximations, with special emphasis on both the symmetry under which the orbitals of these molecules and atoms are transformed, and the spectral properties of the metal in which they are deposited, analyzing in particular the nature of the states.

In chapter 1, a historical review of the Kondo effect is made and the fundamental concepts we use in the thesis are introduced: the impurity Anderson model, the Kondo regime, and the $SU(4)$ Anderson Hamiltonian. In addition, we present the equations for the determination of the experimental differential conductance measured with a scanning tunneling microscope (STM).

In order to go deeply into qualitative aspects around role played by the metallic surface, a theoretical and experimental analysis in the case of a (111) silver surface is presented in Chapter 2. The experiment shows the spectral density of the surface states, measured by the differential conductance $G(V) = dI/dV$ with a scanning tunneling microscope (STM), can suffer alterations if simple arrays of cobalt atoms placed on the surface are introduced. Specifically, we analyze the changes produced by resonators which consist of two parallel walls of these atoms deposited on the Ag(111) surface. Employing a simple model in which the effect of the adatoms is taken into account by an attractive local potential and adding effects of coupling between impurity and the surface and bulk states, the main features of the observed experimental conductance can be understood. The main purpose of this research is to acquire a broader knowledge regarding the effect of the adsorbates on the local density of states (LDOS) of the metallic surface in STM experiments. At the same time, the theoretical analysis of the changes in the LDOS is a good example which allows to extract the proportion of

surface and bulk states in studies of topological states.

Then, we present a theoretical investigation related to the role of the band of conduction states in the Kondo effect. The (111) surfaces of copper, silver, and gold are frequently used as the substrate for many observations of this phenomenon. These metals are characterized by a band of surface states (ρ_s) approximately constant that begins at an energy D_i^s slightly below the Fermi energy. Considering the simplest Anderson Hamiltonian, we evaluate the characteristic temperature scale T_K as a function of the energy of bottom of the surface band through numerical and analytical procedures. The analysis of the obtained solutions is really useful for those who study this effect since it shows the capability of the algorithms regularly used. On the other hand, the results show a simple power law for the magnitude T_K as a function of D_i^s is found, which depends on weight of the hybridizations between the magnetic impurity and the surface and bulk states, as well as on the one-site energy and Coulomb repulsion.

Using concepts previously described, chapter 3 of this thesis is devoted to study the particular case of the Kondo effect originated by a Co impurity absorbed in a Ag(111) surface. This system is experimentally examined in an area initially filled with these impurities. Making use of atomic manipulation with the STM, a working area which finally shows variations in ρ_s as a function of the position is cleaned. Later, a single cobalt atom is relocated at different positions of this area, which makes it possible to study the Kondo effect as a function of the weight of the local surface spectral density. An almost linear relationship between the Kondo temperature T_K and ρ_s is found. This is interpreted based on an Anderson model including spin and orbital degrees of freedom of the impurity coming from the analysis of the symmetry of the $3d$ orbitals of cobalt, in good agreement with the experimental findings. The results extracted from this model show the significance of the surface states in the Kondo temperature, which are usually underestimated in the literature, and in turn confirms the relevance of the beginning of the surface conduction band D_i^s in these systems.

Finally, in chapter 4 we study a system composed of an iron phthalocyanine (FePc) molecule on a Au(111) surface. This structure has a rich physics of experimentally observed behaviors in differential conductance, in which two different energy scales are shown: a narrow dip mounted on a broader peak. We extend the Anderson model for the three-channel case. We describe the system including the partially-filled orbitals: the degenerate $3d_\pi$ orbital ($\pi = xz, yz$) and the $3d_{z^2}$. Through an analysis of the ground state we can conclude that the system is a Fermi liquid, which allows us to analyze the problem using a generalized SBMFA. For reasonable parameters, this approach allows us to describe the experimental spectrum very well. We show that the Kondo effect takes place in two stages, with different scales which correspond to the different hybridizations between the conduction bath and the orbitals with z^2 and $xz - yz$ symmetries. This approach also recovers the result for the width of the Kondo resonances

when one of the two channels is absent, which permits an analysis regarding the mutual dependence of these two energy scales.

Keywords: IMPURITY ANDERSON MODEL, NON-CROSSING APPROXIMATION, SLAVE BOSONS MEAN FIELD APPROXIMATION, POOR MAN'S SCALING, SCANNING TUNNELING MICROSCOPE, LOCAL DENSITY OF STATES, COBALT, SILVER SURFACE, IRON-PHTHALOCYANINE, GOLD SURFACE

Capítulo 1

Introducción

1.1. Efecto Kondo

El desarrollo de los procesos de fabricación de nanoestructuras junto con el advenimiento de nuevas técnicas de enfriamiento han permitido tanto la observación experimental como el posterior estudio teórico de fenómenos fascinantes en una gran cantidad de materiales. La supresión de las fluctuaciones térmicas en experimentos a bajas temperaturas posibilitaron el descubrimiento de fenómenos de transporte no convencionales que involucran estados colectivos, tales como la superconductividad y el efecto Kondo.

La primera manifestación de este último fue percibida en 1934, cuando un estudio de la resistividad eléctrica en el oro con impurezas de hierro exhibió comportamientos anómalos en temperaturas por debajo de los 5 K [1]. En general, la resistividad de un metal viene determinada principalmente por los procesos de dispersión electrón-fonón y su decrecimiento con la disminución de la temperatura es proporcional a T^5 . A su vez, los defectos presentes en el material hacen que, a temperaturas cercanas a cero, este comportamiento sature a un valor distinto de cero. Sin embargo, la presencia de un ligero crecimiento de la resistividad, que daba cuenta de la formación de un mínimo para temperaturas cercanas a cero, resultó un hallazgo sorprendente que requirió la proposición de una nueva teoría más exhaustiva.

Esta misteriosa anomalía tuvo su primera explicación en 1964 de la mano de Jun Kondo, quien mostró que el mínimo en la resistividad se debía a la presencia de impurezas magnéticas diluidas que interactúan con el metal [2]. Mediante un desarrollo perturbativo del modelo propuesto, Kondo relacionó el comportamiento de la resistencia del material a bajas temperaturas con un término de tipo logarítmico que deviene del acoplamiento entre el momento magnético local asociado a una impureza y los electrones de conducción de la muestra que están cercanos al nivel de Fermi. Por otro lado, la aparición de un término del tipo $\log(T)$ induce una divergencia cuando $T \rightarrow 0$, mien-

tras que experimentalmente se observa una saturación de la resistividad a muy bajas temperaturas. La imposibilidad dar una explicación a este comportamiento originó la necesidad de desarrollar una nueva teoría que explique en su completitud el comportamiento de bajas temperaturas en los sistemas que manifestaban estas características. El desarrollo perturbativo en los ordenes principales de la perturbación proporcionaba una buena descripción para temperaturas superiores a una escala característica denominada “temperatura de Kondo” T_K , pero esta no podía extenderse para $T < T_K$. Esto dio lugar al denominado “problema de Kondo”.

El modelo propuesto para la descripción del acoplamiento entre una impureza magnética con espín \mathbf{S} y los electrones de conducción se basa en un hamiltoniano de acoplamiento antiferromagnético que tiene la forma

$$H_K = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}, \quad (1.1)$$

donde el primer término del hamiltoniano corresponde al baño de electrones de conducción del metal, J es el término de la energía intercambio antiferromagnético entre el espín de la impureza \mathbf{S} y la densidad local de espín de la banda de estados de conducción en el sitio de la impureza \mathbf{s} .

Un paso importante en la caracterización del comportamiento de estos sistemas para toda temperatura lo dio Kenneth Wilson en 1975 [3]. Por medio del llamado “grupo de renormalización”, Wilson logró definir la temperatura de Kondo en términos de las características físicas del sistema y estableció que el estado fundamental para una impureza de espín $S = 1/2$ es un singlete. Una imagen sencilla que ayuda visualizar este concepto es que, a temperatura suficientemente baja, el espín de la impureza magnética es apantallado por los electrones de conducción del baño, dando lugar a un estado fundamental que aproximadamente puede escribirse de esta forma

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle_{imp} |\downarrow\rangle_c - |\downarrow\rangle_{imp} |\uparrow\rangle_c \right), \quad (1.2)$$

donde $|\sigma\rangle_{imp}$ representa el estado de la impureza con espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ y $|\sigma'\rangle_c$ es un estado de conducción con un peso importante cerca de la impureza y con espín $\sigma' = \uparrow, \downarrow$ [4]. Este estado fundamental contribuye a la formación de una resonancia en la densidad espectral de la impureza para energías cercanas a la energía de Fermi, la cual se denomina “resonancia Kondo”. Además, este enfoque permitió la determinación del comportamiento de las propiedades físicas del sistema cuando $T < T_K$. En particular, la susceptibilidad magnética muestra un cambio cualitativo para temperaturas por debajo de T_K : mientras para $T \gg T_K$ este parámetro sigue una ley de Curie $\chi \sim 1/T$, por debajo de la temperatura de Kondo muestra un comportamiento constante, que es del orden de $1/T_K$. En general, para distintos parámetros, la susceptibilidad magnética

en función de T/T_K muestra es un comportamiento universal que también se observa en el calor específico y la conductancia eléctrica, lo que implica que estas propiedades no dependen de las características macroscópicas del sistema en cuestión, sino que vienen determinadas por la energía de ligadura de este estado singlete.

De forma paralela, se desarrollaron otros trabajos teóricos con el objetivo de explicar el comportamiento de impurezas en metales de transición, como el modelo de la impureza de Anderson. De este modelo emergió el concepto de “estado virtual” generado por la localización temporal de los electrones de conducción alrededor de la impureza magnética, la cual es responsable de generar un estado ligado. Este modelo fue crucial para los desarrollos posteriores de la teoría en el marco de los sistemas altamente correlacionados.

1.2. El modelo de la impureza de Anderson

En 1961, Philip Anderson presentó un modelo para describir impurezas magnéticas diluidas en metales [5]. La presencia de una impureza inmersa en un baño de electrones libres genera un potencial local que induce un estado ligado. Sin embargo, si este potencial no es lo suficientemente fuerte, la localización de los electrones de conducción cercanos a la impureza es temporal y da lugar a los llamados *estados virtuales*. Dichos estados existen en impurezas de metales de transición y tierras raras cuyos niveles (d y f respectivamente) se posicionan por dentro de la banda de electrones de conducción del metal. La interacción entre los electrones de la banda y dicho estado se da a través del tuneo electrónico entre los estados de Bloch de los electrones de conducción y el estado localizado. Esta interacción (o “hibridación”) depende del solapamiento entre los orbitales fuertemente localizados de la impureza y los de los electrones de la banda. Este efecto se denota a partir de un elemento de matriz de hibridación que tiene la forma

$$V_{\mathbf{k}} = \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \langle \phi_d | H | \psi_{\mathbf{R}_i} \rangle, \quad (1.3)$$

donde ϕ_d da cuenta del nivel atómico localizado d de la impureza conformada por un metal de transición, $\psi_{\mathbf{R}_i}$ es la función de onda de Bloch de los electrones de conducción en el sitio \mathbf{R}_i y H es el hamiltoniano de Anderson. En su forma más sencilla, en donde el nivel localizado no está degenerado y puede hospedar a dos electrones con espín $\sigma = \uparrow$ y $\sigma = \downarrow$, este hamiltoniano puede escribirse como

$$\begin{aligned}
H &= H_{imp} + H_c + H_{hib}, \\
H_{imp} &= \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \\
H_c &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \\
H_{hib} &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{\mathbf{k}} d_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} \right). \tag{1.4}
\end{aligned}$$

H_{imp} describe a la impureza magnética desacoplada del baño. d_{σ}^{\dagger} (d_{σ}) es un operador que crea (destruye) un electrón con espín σ en la impureza con una energía ϵ_d . El costo energético adicional a ϵ_d de tener dos electrones en la impureza viene cuantificado por el término de repulsión coulombiana U en donde el operador $n_{d\sigma} = d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}$ es el número de electrones con espín σ presentes en la impureza. El término de repulsión coulombiana en el sitio U se puede escribir en términos de la función de onda de la impureza magnética de la forma

$$U = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_d^*(\mathbf{r}) \phi_d^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_d(\mathbf{r}) \phi_d(\mathbf{r}'). \tag{1.5}$$

H_c denota la contribución de la banda de conducción sin la presencia de la impureza, en donde $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) es el operador de creación (destrucción) de un electrón en la banda de conducción con una energía $\epsilon_{\mathbf{k}}$, un momento \mathbf{k} y un espín σ .

Para describir el salto de electrones de la banda de conducción al estado localizado y viceversa, se introduce el término H_{hib} . En general, las funciones de onda de estos estados no son ortogonales. No obstante, dadas las características de los orbitales que se ponen en juego, la ortogonalidad puede suponerse como una aproximación razonable.

Se pueden estudiar distintos límites simples para este modelo con el objetivo de extraer información de la densidad espectral de la impureza. Por ejemplo, el caso en donde la impureza está desacoplada del metal ($V_{\mathbf{k}} = 0$) constituye un caso trivial que se denomina “límite atómico”, en el cual la densidad espectral de la impureza viene dada por deltas de Dirac en las energías correspondientes a la adicción de uno y dos electrones en el nivel localizado de la impureza (ϵ_d y $\epsilon_d + U$).

En la Fig. 1.1 se muestra un esquema de los posibles estados fundamentales para el modelo de Anderson en el límite atómico. El rectángulo gris representa el baño de electrones de conducción y la línea horizontal que lo atraviesa da cuenta de la posición del nivel de Fermi. Los casos a) y c) denotan estados no magnéticos. Estas configuraciones tienen o bien dos electrones (uno con espín \uparrow y otro con \downarrow) y una energía $2\epsilon_d + U$, o bien ningún electrón y energía 0 respectivamente. Ambos casos constituyen un estado fundamental singlete. El caso d) es el caso magnético en donde un electrón ocupa el nivel inferior formando un estado simplemente ocupado de energía ϵ_d . Cabe

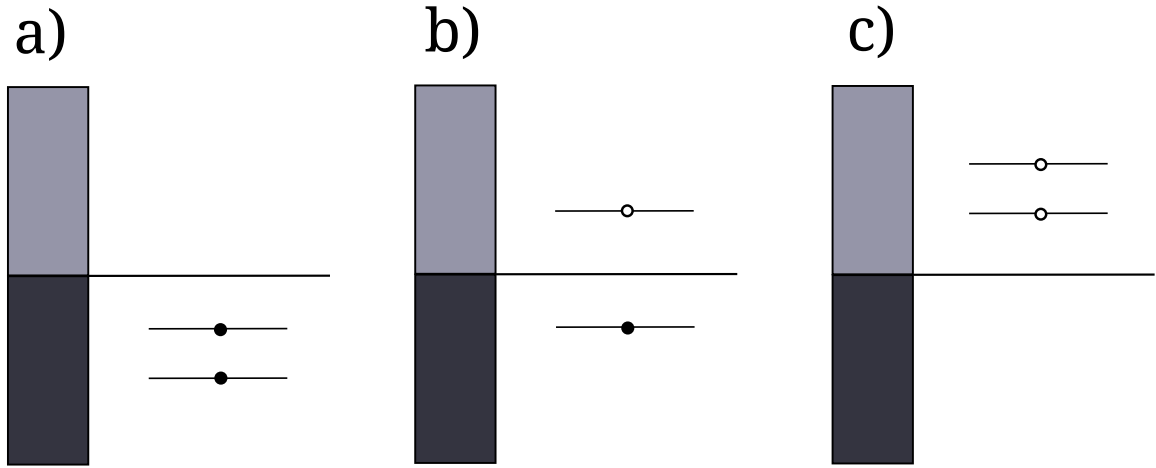


Figura 1.1: Posibles estados fundamentales para el modelo de Anderson en el límite atómico ($V_{\mathbf{k}} = 0$). La línea horizontal denota la posición de la energía de Fermi ϵ_F

destacar que existe otro caso más complejo que no se muestra en la figura, en donde uno de los niveles se encuentra en el nivel de Fermi, dando lugar al denominado *régimen de valencia intermedia*.

Con esta imagen, es sencillo ver que el único caso en donde se obtiene un momento magnético local no nulo es el b), en donde ocupar la impureza con un electrón es energéticamente favorable ($\epsilon_d < \epsilon_F$) pero agregar el segundo electrón no lo es ($\epsilon_d + U > \epsilon_F$).

Otro régimen que puede estudiarse es el denominado *límite no interactuante* (NIL) en donde se suprime el término de la repulsión coulombiana ($U = 0$). En este caso, se puede obtener una expresión para la densidad espectral de la impureza calculando la función de Green de la misma a través de las ecuaciones de movimiento. Esto da lugar a ecuaciones acopladas del tipo

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_d)G_{dd}^\sigma(\omega) &= 1 + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^* G_{\mathbf{k}d}^\sigma(\omega), \\ (\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})G_{\mathbf{k}d}^\sigma(\omega) &= V_{\mathbf{k}} G_{dd}^\sigma(\omega). \end{aligned} \quad (1.6)$$

donde $G_{pq}^\sigma(\omega) = \langle p | G^\sigma(\omega) | q \rangle$ es la función de Green evaluada en $p, q = d, \mathbf{k}$. Resolviendo el sistema (1.6) para la función de Green del nivel localizado de la impureza se obtiene

$$\begin{aligned} G_{dd}^\sigma(\omega) &= \frac{1}{\omega - \epsilon_d - \Sigma_{0\sigma}(\omega)}, \\ \text{con } \Sigma_{0\sigma}(\omega) &= \Lambda(\omega) - i\Delta(\omega). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Donde $\Sigma_{0\sigma}(\omega)$ es la denominada autoenergía no interactuante, que en términos de la hibridación entre el nivel localizado y los estados de conducción se escribe como

$$\begin{aligned}\Lambda(\omega) &= \mathcal{P} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}}, \\ \Delta(\omega) &= \pi \sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}).\end{aligned}\tag{1.8}$$

Con esto, la densidad espectral de la impureza por espín tiene la forma

$$\rho_{d\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{dd}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\omega)}{(\omega - \epsilon_d - \Lambda(\omega))^2 + \Delta(\omega)^2}\tag{1.9}$$

Si además consideramos una banda de conducción constante en ω [$\rho_c(\omega) = \rho_c$] extendida desde $-D$ hasta D y una hibridación constante en energía $V_{\mathbf{k}} = V$ (suposición que usualmente es razonable en este tipo de sistemas), las Ecs. (1.8) pueden escribirse como

$$\begin{aligned}\Lambda(\omega) &= \rho_c |V|^2 \log \left| \frac{D + \omega}{D - \omega} \right|, \\ \Delta &= \pi \rho_c |V|^2.\end{aligned}\tag{1.10}$$

Si además se supone que el ancho de banda es suficientemente grande, la expresión para $\Lambda(\omega)$ puede considerarse despreciable en un rango de energías ω pequeño. Como resultado, se obtiene una lorentziana centrada en ϵ_d .

1.2.1. Régimen de Kondo

Los sistemas en los que se produce el efecto Kondo presentan una repulsión coulombiana del nivel localizado del orden de los electrón-voltio y una hibridación del mismo con los electrones de conducción que es finita ($V \neq 0$). En este escenario, la posibilidad de tener un momento local se traduce en la presencia de un nivel localizado que se encuentre por debajo del nivel de Fermi del baño ($\epsilon_d < \epsilon_F$, $\epsilon_d + U > \epsilon_F$), de tal manera que el sitio de la impureza está ocupado por un electrón [Fig. 1.1 b)]. Este esquema compite con la presencia de una probabilidad de transición distinta de cero entre los electrones de conducción del baño y el electrón del nivel localizado de la impureza. Aunque la transición del electrón localizado a un estado por encima del nivel de Fermi (o al revés, ocupando el nivel localizado con dos electrones) es energéticamente desfavorable, el principio de indeterminación de Heisenberg permite que este estado exista en un tiempo corto formando el ya mencionado “estado virtual” o “estado intermediario”. Un esquema de un posible proceso de este tipo se presenta en la Fig. 1.2. La impureza, que inicialmente está ocupada por un electrón con espín \uparrow [a)], transfiere ese electrón

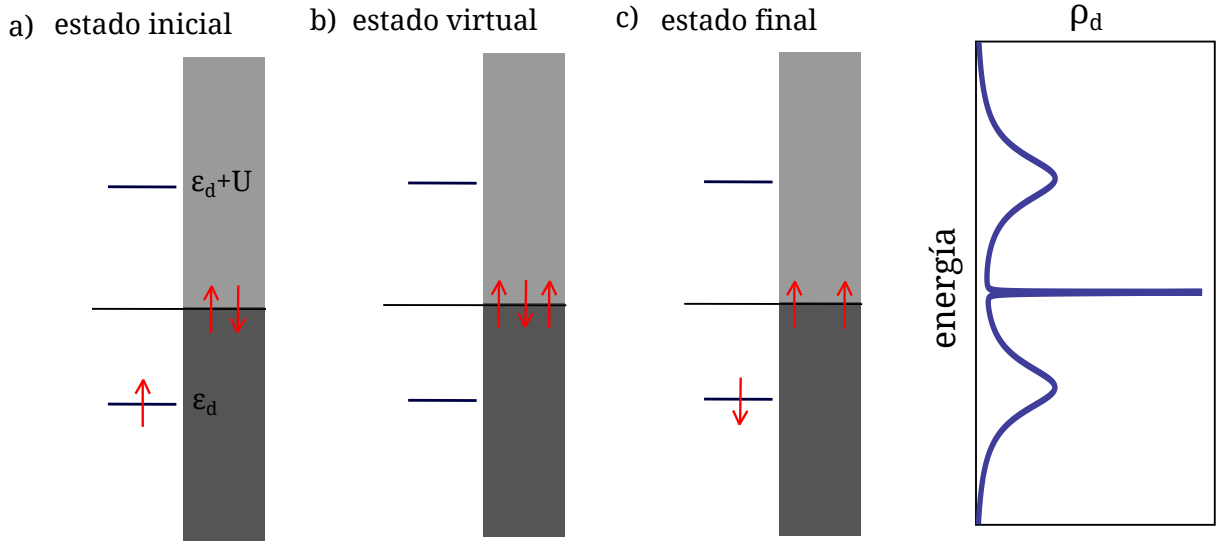


Figura 1.2: Representación esquemática del efecto Kondo y la densidad espectral resultante.

al baño de electrones de conducción generando el estado virtual esquematizado en b). Posteriormente, un electrón con espín ↓ del baño se transfiere a la impureza [c]).

La suma de este tipo de procesos en donde se intercambia el espín de la impureza modifican la densidad espectral del sistema, originando un pico cerca del nivel de Fermi que se denomina “resonancia Kondo”. Este es un fenómeno de bajas temperaturas en donde el espín de la impureza es apantallado por los electrones de conducción y el sistema se vuelve no magnético. La temperatura para la cual aparece la resonancia se denomina “temperatura de Kondo” (T_K) y es una escala característica del sistema que experimentalmente está relacionada con el ancho de dicho pico y se produce cuando la temperatura del sistema es menor a ella.

En referencia a los parámetros del modelo de Anderson, el efecto Kondo se produce cuando $\epsilon_d + U - \epsilon_F$, $\epsilon_F - \epsilon_d \gg \Delta$, donde Δ viene dado por la Ec. (1.10). En este régimen, es posible derivar un modelo efectivo mediante perturbaciones de segundo orden en las excitaciones virtuales. Con este procedimiento, que se denomina transformación de Schrieffer-Wolff, se obtiene el hamiltoniano de Kondo [6]. Si se tiene en cuenta que la hibridación es constante en energía, éste tiene la forma

$$H_K = J \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[S^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} + S^- c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} + S^z (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}) \right], \quad (1.11)$$

donde S^ν ($\nu = +, -, z$) son los operadores de espín para una impureza con espín S ($1/2$ para el modelo de Anderson discutido hasta aquí) y, si se considera la energía de Fermi como el origen de energías ($\epsilon_F = 0$), el término J tiene la forma

$$J = |V|^2 \left[\frac{1}{U + \epsilon_d} - \frac{1}{\epsilon_d} \right], \quad (1.12)$$

que es la constante que da cuenta del acoplamiento entre el espín local de la impureza y los electrones de conducción del baño.

Existen distintas maneras de definir la temperatura de Kondo T_K dependiendo del método de resolución empleado y serán oportunamente mencionadas a lo largo de esta tesis. Una de ellas ya se ha mencionado y corresponde a identificar esta escala con el ancho de la resonancia. Otra forma de hacerlo deviene del método conocido como “*Poor Man’s Scaling*”, la cual posee la virtud de relacionar T_K con los parámetros del sistema. Los detalles de este método se presentan en el apéndice A. En la aproximación a segundo orden en la interacción J de las ecuaciones de renormalización puede definirse

$$T_K \sim D \exp \left(\frac{-1}{2\rho_c J} \right). \quad (1.13)$$

De aquí puede verse que la temperatura de Kondo depende esencialmente del término de acoplamiento J . En el caso en que la repulsión coulombiana es mucho más grande que el resto de las escalas energéticas del sistema (aproximación razonable en la mayoría de los casos), puede suponerse $U \rightarrow \infty$, lo que da lugar al denominado “*límite de alta interacción*” (SCL). En este caso, la Ec. (1.13) queda

$$T_K \sim D \exp \left(\frac{\pi \epsilon_d}{2\Delta} \right), \quad (1.14)$$

con $\Delta = \pi \rho_c |V|^2$. Luego, para un nivel localizado dado, la T_K aumenta con el crecimiento de la hibridación V .

1.2.2. Hamiltoniano de Anderson $SU(4)$

El ejemplo presentado para explicar el modelo de Anderson corresponde al caso más sencillo, en donde un electrón que se encuentra en un orbital no degenerado es apantallado por una banda de electrones de conducción con espín $s = 1/2$. Este escenario corresponde a buena parte de los casos observados experimentalmente, en donde hay un solo orbital relevante y su energía se encuentra en las cercanías del nivel de Fermi, lo que genera fluctuaciones de carga de $n_d = 1$ a $n_d = 0$. Es fácil ver que la Ec. (1.4) es invariante ante el intercambio de espín $\uparrow \leftrightarrow \downarrow$. Puede demostrarse además que H conmuta con los generadores de rotaciones de ángulo infinitesimal alrededor de los tres ejes (S_x , S_y , S_z) y, por lo tanto, transforma como el grupo $SU(2)$.

Sin embargo, existen casos más complejos en donde el nivel localizado se encuentra degenerado. Particularmente, la configuración d parcialmente llena en los metales de transición tienen un momento angular $l = 2$ que dan lugar a $2l + 1 = 5$ orbitales:

(d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$). En el caso de un átomo aislado, estos niveles energéticos se encuentran degenerados. No obstante, cuando este átomo es colocado sobre la superficie metálica, la presencia del campo cristalino genera una ruptura de la degeneración orbital. Asimismo, el grupo de simetría puntual inducido por el posicionamiento de la impureza en un sitio que minimice la energía del sistema puede producir que algunos de estos niveles estén degenerados.

En este marco, la presencia de estos grados de libertad adicionales (o grados de libertad orbital o de “pseudospín”) combinados con las fluctuaciones del espín de la impureza en aquellos niveles próximos a la energía de Fermi puede desencadenar entornos en donde la física de Kondo se desarrolla con una simetría superior. Consideremos el caso de fluctuaciones de carga entre 0 y 1 electrón (o hueco). En cualquier caso, la partícula con espín σ se localiza en un doblete de pseudospín μ , donde $\mu = 1, 2$ (por ejemplo, los orbitales d_{xz} y d_{yz} en una simetría tetragonal). De esta manera, la impureza puede describirse con el término

$$H_{imp} = \sum_{\mu=1,2} \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{\mu\sigma}^{\dagger} d_{\mu\sigma} + \sum_{(\mu\sigma) \neq (\mu'\sigma')} U n_{\mu\sigma} n_{\mu'\sigma'}, \quad (1.15)$$

donde $d_{\mu\sigma}^{\dagger}$ crea un electrón en la impureza con pseudospín μ y espín σ y U es la repulsión coulombiana, la cual se considera equivalente entre la intraorbital (cuando $\mu = \mu'$ y $\sigma \neq \sigma'$) e interorbital (cuando $\mu \neq \mu'$). Existen otros términos de interacción además de los que se incluyen en la Ec. (1.15) (que son los más importantes), como el término de intercambio (Hund) y el *hopping* de pares, pero resultan irrelevantes en el caso de que se tenga una sola partícula en la impureza (límite de alta interacción).

Naturalmente, el esquema del acoplamiento se ve modificado por la presencia de este grado de libertad adicional. Los electrones de conducción y el término de acoplamiento con la impureza pueden escribirse como

$$\begin{aligned} H_c &= \sum_{\mu k \sigma} \epsilon_k c_{\mu k \sigma}^{\dagger} c_{\mu k \sigma}, \\ H_{hib} &= \sum_{\mu k \sigma} \left(V_k d_{\mu\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \text{H.c.} \right). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Por simetría, los electrones del baño que se hibridizan con la impureza son aquellos que tienen una simetría equivalente. Dicho de otra forma, los procesos de efecto túnel conservan el número cuántico de pseudospín. Un esquema de este caso se presenta en la Fig. 1.3. Se va a considerar que se tienen repulsiones coulombianas (interorbital e intraorbital) lo suficientemente grandes para que solo sea posible tener un electrón (o un hueco) con espín σ y pseudospín μ . El presente sistema puede describirse con un modelo con simetría $SU(2) \times SU(2)$ que se corresponden con los grados de libertad

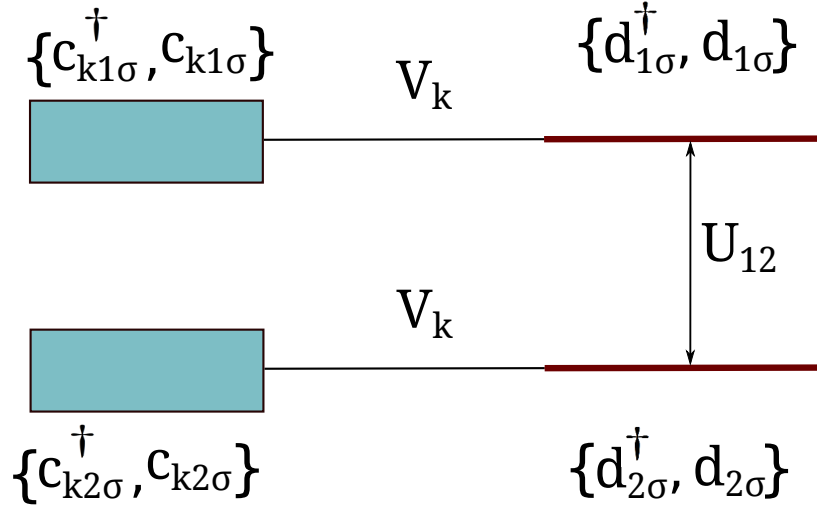


Figura 1.3: Esquema de un modelo de Anderson con simetría $SU(2) \times SU(2)$. La línea vertical indica la repulsión coulombiana interorbital $U_{1,2}$ [la interacción intraorbital no se muestra].

de espín y pseudoespín. Pero además, en el caso particular en donde se tenga una alta repulsión coulombiana ($U \rightarrow \infty$), el sistema tiene una simetría $SU(4)$, la cual es mayor a $SU(2) \times SU(2)$.

En este caso, la magnitud V_k da cuenta del solapamiento entre el estado de la impureza con un pseudoespín μ y un espín σ con los correspondientes electrones de conducción del baño (nótese que, por simetría, las hibridaciones V_k no dependen de μ). Estas hibridaciones dependen de la distribución espacial de los estados considerados. El grado de libertad de pseudoespín juega exactamente el mismo rol que el correspondiente al espín de la impureza. Esto significa que si se tiene un electrón en la impureza cuyo estado inicial es $|1, \uparrow\rangle$, se puede pasar a un estado final del tipo $|2, \downarrow\rangle$. En este caso, puede hacerse una contracción de los índices del tipo $(\mu, \sigma) = m$, con $m = 1, \dots, 4$. El hamiltoniano resultante es invariante $SU(4)$. Esto significa que las rotaciones de sus generadores del álgebra conmutan con el hamiltoniano. Tomando la base $|1, \uparrow\rangle, |1, \downarrow\rangle, |2, \uparrow\rangle, |2, \downarrow\rangle$, los generadores $SU(4)$ pueden escribirse como matrices diagonales [como las matrices de Pauli σ_z para el $SU(2)$] y otras que permutan dos estados con o sin cambio de signo [del tipo σ_x y σ_y para el $SU(2)$]. El hamiltoniano que resulta tiene la forma

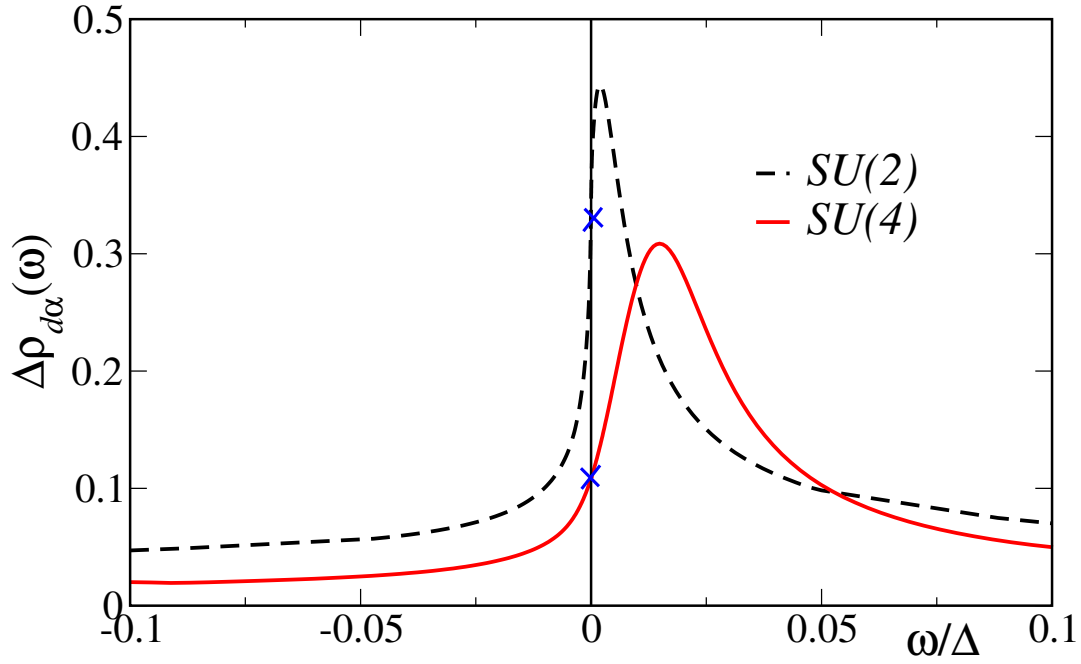


Figura 1.4: Comparación de las resonancias Kondo $SU(2)$ con $\alpha = \sigma$ para $\Delta = 1$ y $\epsilon_d = -4\Delta$ (línea punteada negra) y $SU(4)$ con $\alpha = m$ para $\Delta = 0.5$ y $\epsilon_d = -8\Delta$ (línea continua roja) obtenida con NCA.

$$\begin{aligned}
 H &= H_{imp} + H_c + H_{hib}, \\
 H_c &= \sum_{\mathbf{k}m} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}m}^\dagger c_{\mathbf{k}m}, \\
 H_{imp} &= \epsilon_d \sum_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m' \neq m} U d_m^\dagger d_m d_{m'}^\dagger d_{m'}, \\
 H_{hib} &= \sum_{\mathbf{k}m} \left(V_{\mathbf{k}} d_m^\dagger c_{\mathbf{k}m} + \text{H.c.} \right).
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

La presencia de este grado de libertad adicional (orbital o pseudospín) genera un cambio en las propiedades de la resonancia Kondo. Si nuevamente se consideran repulsiones coulombianas grandes comparadas con las escalas energéticas del sistema ($U \rightarrow \infty$) se puede seguir un procedimiento análogo al hecho en el apartado anterior para la determinación de la temperatura de Kondo, obteniéndose

$$T_K \sim D \exp \left(\frac{\pi \epsilon_d}{4\Delta} \right), \tag{1.18}$$

El factor $1/2$ adicional respecto al resultado anterior hace que, para los mismos parámetros, el ancho de la resonancia Kondo presente en la densidad espectral de la impureza por espín sea mucho mayor que en el caso anterior. En la Fig. 1.4 se muestra la densidad espectral en las cercanías del nivel de Fermi en el régimen de Kondo para

dos casos: *a)* un hamiltoniano de Anderson $SU(2)$ y *b)* un hamiltoniano de Anderson $SU(4)$. Un hecho significativo respecto a las características de la resonancia Kondo deviene de la regla de suma de Friedel [7], que relaciona la densidad espectral en el nivel de Fermi con la ocupación del nivel localizado a través de la ecuación

$$\rho_{d\alpha}(\epsilon_F = 0) = \frac{\sin^2(\pi n_{d\alpha})}{\pi \Delta}. \quad (1.19)$$

En el caso *a)*, la ocupación del estado localizado en el régimen de Kondo tiende a $1/2$. Esto da un valor de $\Delta\rho_{d\sigma}(\epsilon_F = 0) \simeq 0.32$. En el caso *b)*, la ocupación tiende a $1/4$ y este valor cae a $\Delta\rho_{dm}(\epsilon_F = 0) \simeq 0.16$. Como resultado se obtiene una resonancia más desplazada hacia valores por encima de la energía de Fermi para el pico de Kondo $SU(4)$. Si se tiene en cuenta que el ancho del pico está directamente relacionado con la temperatura de Kondo T_K , es posible ver que la posición del mismo ω_0 también depende de la simetría. En el caso *a)* se tiene que la posición es $\omega_0 \ll T_K$, mientras que en el caso *b)* $\omega_0 \simeq T_K$. Cabe mencionar que la desviación del valor de la densidad espectral en el nivel de Fermi obtenida con NCA respecto a la regla de suma de Friedel [su sobrestimación en el caso $SU(2)$ y su subestimación en el caso $SU(4)$] es una limitación conocida de esta aproximación [8].

1.3. Teoría para la conductancia diferencial medida con un microscopio de efecto túnel

El efecto de impurezas magnéticas sobre superficies metálicas se examina experimentalmente con el llamado *scanning tunneling microscope* (STM) o microscopio de efecto túnel. Este instrumento se basa en el efecto túnel de los electrones entre la punta de este microscopio y la muestra. Cuando estas se encuentran muy cercanas entre si, el voltaje aplicado permite que los electrones atraviesen la barrera generada por el vacío. Como resultado, la conductancia diferencial $G(\text{eV}) = dI/dV(\text{eV})$ medida por el microscopio depende de la densidad de estados de la muestra, así como también del voltaje aplicado y las características de la punta. De esta manera, es posible observar la presencia de la resonancia Kondo. En general, la inducción de una corriente túnel entre el sistema impureza-metal y la punta es un proceso fuera del equilibrio. Sin embargo, si se considera que ambos se encuentran débilmente acoplados (por ejemplo, cuando la distancia entre ellos es suficientemente grande como para que este acoplamiento sea mucho menor que las interacciones entre la impureza y el metal), puede considerarse como una aproximación razonable que la impureza se encuentre en equilibrio con el metal.

La corriente de efecto túnel medida por la punta del STM se debe, o bien a la presencia del estado localizado de la impureza o bien de los estados de conducción del

metal (o ambas). Puesto que estos últimos son estados espacialmente más extendidos, el STM es en general más sensible a los electrones de conducción. En este sentido, puede demostrarse que si la densidad espectral de la impureza muestra una resonancia en el régimen de Kondo, en la densidad espectral de los estados de conducción se produce una antiresonancia. La combinación de estos efectos que devienen de las propiedades de la interacción entre la punta del microscopio y el sistema dan lugar a irregularidades en la dependencia en energía de la conductancia experimental. Fano discutió las asimetrías producidas en estos términos y calculó una función que ajusta la resonancia Kondo y es función de estas interacciones [9]

$$F(\omega, q) \propto \frac{[q + (\omega - \omega_K)/\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_K)/\Gamma]^2}, \quad (1.20)$$

donde Γ es el semiancho de la resonancia que usualmente se relaciona con T_K , ω_K es la posición de la misma y q es el factor de asimetría. Este factor depende del acoplamiento de la punta del STM con los estados de conducción t_{pc} y con la impureza t_{pd} como

$$q \propto \frac{t_{pd}}{t_{pc}}, \quad (1.21)$$

Luego, si la interacción entre la punta y el sistema viene mediada principalmente por el acoplamiento t_{pd} , q es muy grande y el resultado es una resonancia. En cambio, si la interacción principal viene del acoplamiento t_{pc} , q es muy chico y el resultado es una anti-resonancia.

En esta sección se presenta un modelo simple que permite determinar la conductancia medida cuando la punta del microscopio se coloca en un sitio arbitrario en función de los parámetros del modelo de Anderson.

1.3.1. Sistema impureza-metal

Antes de discutir el modelo que tiene en cuenta la punta del STM, resulta pertinente analizar las ecuaciones resultantes teniendo en cuenta la presencia de estados superficiales y volumétricos en el metal, puesto que en esta tesis se hace especial hincapié en el impacto de los primeros en la resonancia Kondo. Para ello, se considera un solo orbital localizado no degenerado que interactúa con estos estados. El hamiltoniano de Anderson en la representación de sitios puede escribirse como

$$\begin{aligned}
H &= H_{imp} + H_c + H_{hib}, \\
H_{imp} &= \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow}, \\
H_c &= \sum_{j\sigma} \epsilon_j^b b_{j\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_j^s s_{j\sigma}^{\dagger} s_{j\sigma}, \\
H_{hib} &= \sum_{j\sigma} \left(V_s^j d_{\sigma}^{\dagger} s_{j\sigma} + \text{H.c.} \right) + \sum_{j\sigma} \left(V_b^j d_{\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} + \text{H.c.} \right), \tag{1.22}
\end{aligned}$$

donde $s_{j\sigma}^{\dagger}$ ($b_{j\sigma}^{\dagger}$) son operadores de creación de un electrón en el autoestado de conducción j superficial (volumétrico) del metal con energía ϵ_j^s (ϵ_j^b). Estos operadores se relacionan con los operadores en el espacio de momentos del hamiltoniano (1.4) a través de funciones de Bloch.

Si se considera que la impureza se encuentra en una posición \mathbf{r}_i de la superficie y se supone que la hibridación del nivel localizado con un estado superficial j es proporcional a la función de onda normalizada $\phi_j(\mathbf{r}_i)$ y la correspondiente hibridación con un estado de volumen es proporcional al promedio de la función de onda volumétrica $\psi_j(\mathbf{r}_i)$ en la dirección perpendicular a la superficie, puede escribirse [10]

$$\begin{aligned}
V_s^j &= V_s \phi_j(\mathbf{r}_i), \\
V_b^j &= V_b \psi_j(\mathbf{r}_i), \tag{1.23}
\end{aligned}$$

donde V_s (V_b) es la hibridación local para la superficie (volumen). Este término en general depende de la energía. Sin embargo, su variación es pequeña en las escalas de energía que nos interesan.

Este modelo permite calcular el efecto de la impureza en la densidad de estados de conducción. Una forma simple de verlo es considerando que el sitio más afectado por la presencia de la impureza es el que se hibridiza con i . Con esto, es posible calcular la función de Green $G_{ii}^c(\omega)$ con las ecuaciones de movimiento [10]

$$\begin{aligned}
(\omega - \epsilon_j^{c'}) \langle \langle c'_{j\sigma}; c_{j'\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega} &= \delta_{jj'} \delta_{cc'} + \bar{V}_c^j \langle \langle d_{\sigma}; c_{j'\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}, \\
(\omega - \epsilon_j^c) \langle \langle c'_{j\sigma}; d_{\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega} &= \bar{V}_c^j \langle \langle d_{\sigma}; d_{\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}, \\
(\omega - \epsilon_j^c) \langle \langle d_{\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega} &= V_c^j \langle \langle d_{\sigma}; d_{\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega}, \tag{1.24}
\end{aligned}$$

donde c y c' denotan a los electrones de conducción para la superficie (s) y el volumen (b). Para $c' = c$ y $j = j' = i$, se obtiene

$$G_{ii}^c(\omega) = G_{ii}^{c0}(\omega) + \left[V_c^2 G_{ii}^{c0}(\omega) \right]^2 G_d(\omega), \tag{1.25}$$

donde $G_{ii}^{c0}(\omega)$ es la función de Green para los electrones de conducción en ausencia de la impureza y se ha suprimido el espín σ por simplicidad. Para una banda de estados de conducción ρ_c extendida desde D_i^c hasta D_f^c tiene la forma

$$G_{ii}^{0c}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega + i\eta - \epsilon_{\mathbf{k}}} = \rho_c \left[\log \left| \frac{\omega + D_i^c}{\omega - D_f^c} \right| - i\pi \theta(-D_i^c + \omega) \theta(D_f^c - \omega) \right]. \quad (1.26)$$

En el caso de que el ancho de la banda $D_f^c = -D_i^c \gg T_K$ y estudiando el comportamiento de esta función en las proximidades del nivel de Fermi $\omega \sim \epsilon_F = 0$, el primer término puede despreciarse y el segundo término se puede aproximar por $-i\pi$. Esta aproximación es en general razonable para los estados volumétricos, en donde el ancho de banda es de varios electrón-voltios, mientras que T_K es del orden de los milielectrón-voltios. Si se considera que solo los estados volumétricos contribuyen a la resonancia Kondo, la densidad espectral de los estados de conducción tiene la forma

$$\rho_{ib}(\omega) = \rho_b (1 - \pi \rho_d(\omega) \Delta_b), \quad (1.27)$$

con $\Delta_b = \pi \rho_b V_b^2$. De aquí puede verse que, mientras que la densidad espectral de la impureza presenta una resonancia en el régimen de Kondo, para los estados de conducción se forma una anti-resonancia.

Por otro lado, para los estados superficiales hay casos en donde hay que tener en consideración la posición del inicio de la banda de la superficie D_i^s , por ejemplo, las superficies (111) del cobre, la plata y el oro, que suelen utilizarse en muchas mediciones de este fenómeno. Estas superficies tienen la propiedad de que, para vectores de onda paralelos a la superficie pequeños, presentan una banda parabólica bidimensional de estados superficiales desacoplados de los estados volumétricos debido a la presencia de un *gap* en la banda volumétrica proyectada [11]. Además, muestran una densidad de estados superficial ρ_s que comienza con un salto abrupto por debajo del nivel de Fermi a $D_i^s \simeq -450$ meV para Cu [12], -67 meV para Ag y -475 meV para Au [13]. La presencia de este escalón induce cambios significativos en las características espectrales de la resonancia Kondo.

1.3.2. Sistema punta-impureza-metal

Para estudiar la conductancia diferencial medida por la punta del STM, es necesario considerar términos de acoplamiento de la misma con el estado localizado de la impureza magnética y con los electrones de conducción tanto superficiales como volumétricos. Además, se supone que la punta puede describirse como un sistema no interactuante

con estados de energía ϵ_k . El hamiltoniano puede escribirse como

$$H_T = H_p + H_{mix} + H, \quad (1.28)$$

donde

$$\begin{aligned} H_p &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma}, \\ H_{mix} &= t \sum_{\mathbf{k}\sigma} (p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger h_\sigma + \text{H.c.}) \end{aligned} \quad (1.29)$$

y H viene dado en la Ec. (1.22). El operador $p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($p_{\mathbf{k}\sigma}$) crea (destruye) un electrón de la punta con vector de onda \mathbf{k} y espín σ , t es el término de acoplamiento entre los estados de la punta y el operador mezcla h_σ , el cual puede escribirse como

$$h_\sigma = \sum_j \phi_j(\mathbf{r}_t) s_{j\sigma} + p_1 \sum_j \psi_j(\mathbf{r}_t) b_{j\sigma} + p_2 (|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i|) d_\sigma, \quad (1.30)$$

donde \mathbf{r}_t es la coordenada en donde se encuentra la punta sobre la superficie. El parámetro p_1 relaciona elementos de matriz de acoplamiento entre la punta y los estados de volumen respecto a los estados de superficie. Dicho de otra manera, si t es el acoplamiento entre la punta y los estados de superficie, tp_1 es el término de acoplamiento entre la punta y los estados de volumen. De la misma manera, $p_2 (|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i|)$ es el parámetro que da cuenta del acoplamiento relativo entre la punta y la impureza magnética.

El parámetro $p_2 (|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i|)$ decae rápidamente con la distancia $|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i|$ y a partir de los 5Å puede considerarse nulo [14]. Sin embargo, cuando $\mathbf{r}_t \sim \mathbf{r}_i$ este factor tiene mucha relevancia y contribuye a la asimetría de la resonancia. Además, su magnitud viene determinada por la dependencia espacial de los orbitales de los estados localizados involucrados. Por ejemplo, si el orbital relevante es el $3d_{z^2}$ (con z en la dirección perpendicular a la superficie), es de esperar que p_2 sea mayor que en el caso de un orbital del tipo $3d_{x^2-y^2}$, puesto que un lóbulo del primero apunta en dirección a la punta.

1.3.3. Conductancia túnel medida por el STM

En esta sección se presenta una expresión que relaciona la conductancia diferencial dI/dV con la función de Green de los estados mezcla en la aproximación de equilibrio local. Para ello, se considera que la corriente transferida I entre la punta y el sistema impureza-metal a temperatura cero ($T = 0$) puede escribirse utilizando la regla de oro de Fermi, analizando el orden más grande en la perturbación entre ellos, que viene representado en el hamiltoniano (1.28) por H_{mix} . Esta corriente puede escribirse como

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} t^2 \sum_{\nu} \left| \langle \nu | \sum_{\mathbf{k}\sigma} h_{\sigma}^{\dagger} p_{\mathbf{k}\sigma} | g \rangle \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_g - eV), \quad (1.31)$$

donde $|\nu\rangle$ son los autoestados del sistema completo con energía E_{ν} , $|g\rangle$ es el estado fundamental que se supone no degenerado y se supone que $eV = e(\mu_p - \mu_{i-m}) > 0$, donde μ_p y μ_{i-m} son los potenciales de la punta y del sistema impureza-metal respectivamente. Utilizando el subíndice 0 para notar los estados referidos al sistema impureza-metal, el estado fundamental puede escribirse como

$$|g\rangle = \prod_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F, \sigma} p_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} |g_0\rangle, \quad (1.32)$$

donde $|g_0\rangle$ es el estado fundamental de H . Reemplazando (1.32) en (1.31) se obtiene

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} t^2 \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\nu_0} \left| \langle \nu_0 | h_{\sigma}^{\dagger} | g_0 \rangle \right|^2 \delta(E_{\nu_0} - E_{g_0} - \epsilon_{\mathbf{k}} - eV), \quad (1.33)$$

donde $|\nu_0\rangle$ son autoestados de H .

La suma sobre ν_0 puede verse como la densidad espectral $\rho_{h\sigma}(\epsilon_{\mathbf{k}} + eV)$ generada por la adición de un electrón h_{σ}^{\dagger} utilizando la representación de Lehmann [15]. Esto se corresponde con excitaciones por arriba del nivel de Fermi con un argumento positivo de $\rho_{h\sigma}$ [16]. La suma sobre los estados \mathbf{k} se puede transformar a una integral. Teniendo en cuenta que la densidad espectral es simétrica respecto al espín σ y suponiendo una densidad de estados constante para la punta ρ_p se obtiene

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} t^2 \rho_p \int_{-eV}^0 \rho_{h\sigma}(\epsilon + eV) d\epsilon = \frac{4\pi e}{\hbar} t^2 \rho_p \int_0^{eV} \rho_{h\sigma}(\omega) d\omega, \quad (1.34)$$

Este cálculo es equivalente a tener $eV < 0$, en donde se tiene el proceso inverso (se crea un electrón de la punta y se destruye un electrón del sistema impureza-metal).

De la Ec. (1.34) es posible ver que la conductancia diferencial $G(eV) = \frac{dI}{dV}(eV)$ es proporcional a la densidad espectral del estado $h_{\sigma}(\mathbf{r}_t)$

$$\frac{dI}{dV}(eV) \propto \rho_{h\sigma}(eV) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{h\sigma}(eV), \quad (1.35)$$

donde $G_{h\sigma}(eV) = \langle \langle h_{\sigma}; h_{\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle$ es la función de Green de los estados mezcla $h_{\sigma}(\mathbf{r}_t)$. Esta puede calcularse en términos de las funciones de Green de los estados de conducción sin perturbar dados por la Ec. (1.25) y la función de Green de la impureza G_d^{σ} utilizando las ecuaciones de movimiento (1.24).

Esta función de Green se puede calcular introduciendo las funciones de Green no

interactuantes para los electrones de conducción

$$\begin{aligned} G_s^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) &= \sum_j \frac{\phi_j(\mathbf{r}_1) \bar{\phi}_j(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_j^s}, \\ G_b^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) &= \sum_j \frac{\psi_j(\mathbf{r}_1) \bar{\psi}_j(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_j^b}, \end{aligned} \quad (1.36)$$

en donde se ha suprimido el índice de espín σ por simplicidad. Con esto se obtiene

$$\begin{aligned} G_h(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_i, \omega) &= G_s^0(\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_t, \omega) + p_1^2 G_b^0(\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_t, \omega) + \Delta G_h(\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_i, \omega), \\ \Delta G_h(\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_i, \omega) &= F(\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_i, \omega) F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_t, \omega) G_d(\omega), \\ F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) &= V_s G_s^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) + p_1 V_b G_b^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) + p_2 (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \end{aligned} \quad (1.37)$$

Cabe mencionar que esta ecuación es la misma en el caso de m niveles degenerados en la impureza [ver hamiltoniano (1.17)]. Por otro lado, de aquí puede verse que, para el caso en donde $|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i| > 5\text{\AA}$, $p_2 \sim 0$ y la función de Green de la impureza $G_d(\omega)$ puede modificar la conductancia diferencial solamente a través de las funciones de Green no interactuantes $G_s^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ y $G_b^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$. Estas funciones tienen diferentes extensiones espaciales y pueden dar lugar a fenómenos interesantes como los estudiados en el experimento de “espejismos cuánticos” de Manoharan *et al.*, en donde una impureza de cobalto se coloca en uno de los focos de un corral cuántico en forma de elipse construida sobre una superficie (111) de cobre [17]. El trabajo muestra que se puede medir una antiresonancia Fano no sólo en el foco donde se encuentra la impureza, sino también en el otro foco debido a la interacción de la impureza magnética con el continuo de estados extendidos superficiales (más extendidos que los de volumen). Los diferentes autoestados de los electrones de conducción superficiales confinados dentro de la elipse permiten proyectar la resonancia Kondo de un foco al otro generando este “espejismo”.

Con este modelo es sencillo ver que hay dos formas en las que el estado localizado de la impureza afecta a la conductancia túnel: mediante un acoplamiento directo del mismo con la punta y mediante la perturbación de los electrones de conducción a través de la Ec. (1.36). En general, estas funciones de Green dependen de la estructura electrónica. Sin embargo, Plihal y Gadzuk calcularon expresiones en la aproximación del gas de electrones uniforme o “*jellium*” [14] y encontraron que, cuando la altura de la punta respecto a la superficie tiende a cero ($\mathbf{r}_\perp \rightarrow 0$), las funciones de Green de la Ec. (1.36) evaluadas en $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_t$ y $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_i$ dan cuenta de la perturbación de la impureza en la densidad local de estados y son esencialmente iguales a las funciones de Bessel de orden cero como función de la distancia entre la punta y la impureza $J_0[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i)]$. Puesto que las superficies (111) de metales como el Cu, Ag u Au presentan una banda

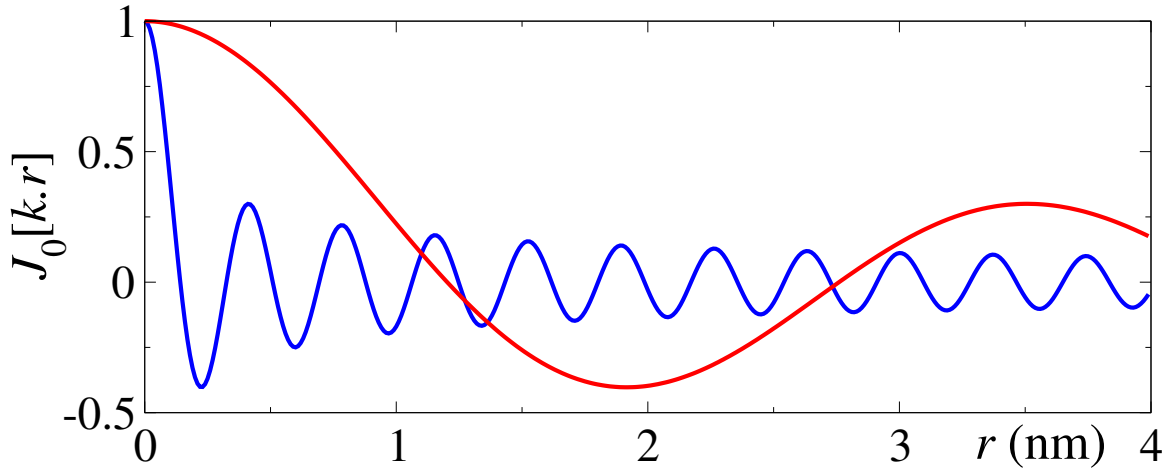


Figura 1.5: Función de Bessel de orden cero que representa la dependencia espacial de las funciones de Green del sustrato en el modelo de *jellium* (ver texto) en función de la distancia entre la impureza y la punta del STM $r = r_t - r_1$ con $k = 1.7\text{\AA}^{-1}$ (azul) y $k = 0.2\text{\AA}^{-1}$ (rojo)

superficial parabólica de estados bidimensionales desacopladas de los estados de volumen para vectores de onda pequeños paralelos a la superficie, el vector de onda puede escribirse como $k = [2m^*|\omega - D_i^s|]^{1/2}/\hbar$ [11]. Con esta aproximación puede verse que, en las proximidades de la energía de Fermi, los estados superficiales tienen un vector de onda $k \sim 0.15 - 0.2\text{\AA}^{-1}$, muy inferior a los de los estados volumétricos, que son del orden de $k \sim 1.2 - 1.7\text{\AA}^{-1}$. Como resultado, las funciones de Green de los estados superficiales tienen una extensión espacial mayor y oscilaciones con un período de alrededor de 10 veces superior respecto a los estados de volumen (ver Fig. 1.5).

En un marco más general, las oscilaciones que se muestran en la Fig. 1.5 decaen exponencialmente con la distancia entre la punta y el sustrato \mathbf{r}_\perp (lo que no se tiene en cuenta en este modelo). Teniendo en cuenta todos estos elementos para la dependencia espacial de las funciones de Green, puede verse que la contribución de los estados de volumen es prácticamente nula cuando $|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i| > 15\text{\AA}$. Como consecuencia, a estas distancias solo contribuyen los estados superficiales. Usando este argumento, un análisis de la perceptibilidad de la resonancia Kondo en sistemas compuestos por una impureza de cobalto sobre una superficie (100) y (111) de cobre permitió un análisis cuantitativo de la relevancia de los estados superficiales en este fenómeno [18]. El hecho de que la resonancia es detectable sólo en distancias menores a 10\AA es uno de los argumentos que indican que la contribución de estos estados juegan un rol marginal. En el capítulo 3 de esta tesis se presenta un estudio para la variación de T_K en función de la densidad de estados de superficie ρ_s para impurezas de Co sobre una superficie (111) de Ag que indica lo contrario.

Capítulo 2

El efecto de los estados superficiales en la densidad local de estados y en el efecto Kondo

2.1. Modificación de la densidad local de estados superficiales por impurezas no magnéticas

2.1.1. Introducción

En esta sección se presenta un estudio teórico y experimental para la densidad local de estados (LDOS) dentro de arreglos atómicos, los cuales consisten en dos paredes paralelas de cinco átomos de cobalto colocados sobre una superficie de plata (111). Las mediciones experimentales de la LDOS se realizan con un microscopio de efecto túnel (STM), mediante el análisis de la conductancia diferencial $G(\text{eV}) = dI/dV$. El experimento muestra que estas estructuras (denominadas resonadores) generan cambios en la densidad espectral superficial del metal debido al confinamiento de los electrones entre las paredes. Dichas variaciones vienen determinadas por la perturbación que generan los átomos de las paredes en los estados superficiales, los cuales se propagan en el metal. Además, los resultados muestran una fuerte dependencia con la geometría del sistema y la posición en donde se coloca la punta del STM. La interpretación de los resultados muestra que la intensidad de la densidad de estados puede incrementarse significativamente a ciertas energías y posiciones, a la vez que permite la separación de las contribuciones de los estados superficiales y volumétricos en experimentos con STM.

Las investigaciones que utilizan un microscopio de efecto túnel (STM), además de medir la conductancia diferencial, permiten la manipulación de átomos y moléculas colocadas sobre una superficie [19]. Esto posibilita la construcción de estructuras ató-

micras con distintas formas como corrales cuánticos, en donde se posicionan los átomos de tal manera que se forman geometrías cerradas. En ese caso, el confinamiento de los electrones de la superficie da lugar a patrones de interferencia con máximos y mínimos en la LDOS. Como se verá, estos cambios se deben principalmente a la superficie.

A continuación se muestran resultados que fueron obtenidos por la Dra. M. Morolagares y el Dr. D. Serrate en el *Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón (Zaragoza, España)* en donde se utiliza una superficie (111) de plata. Como ya se ha mencionado, estos metales presentan estados superficiales y volumétricos que están desacoplados entre sí. Naturalmente, los estados superficiales son más sensibles a los defectos o impurezas colocadas en la superficie y este hecho puede utilizarse para modificar la densidad de estados electrónicos. Particularmente, la plata muestra una densidad de estados superficiales (ρ_{s0}) que es aproximadamente constante en un entorno cercano al nivel de Fermi y comienza abruptamente a una energía $D_i^s = -67$ meV respecto del mismo [12]. Como veremos, esta densidad de estados superficial se ve modificada por los arreglos atómicos.

Con el objetivo de estudiar la propagación de estos estados en el metal, resulta oportuna la fabricación de este tipo de estructuras artificiales de tal manera que se obtenga la máxima amplitud posible en las oscilaciones de la LDOS. En este caso, se construyeron arreglos experimentales abiertos como se muestra en la Fig. 2.1. Aquí se puede observar una imagen topográfica que permite estudiar la dependencia de la LDOS con la longitud de las paredes del resonador, las cuales están alineadas en la dirección $[1, \bar{1}, 0]$. Se consideran tres casos: a) un resonador con paredes de 20 átomos, b) 10 átomos y c) 5 átomos.

La imagen topográfica evidencia los patrones de máximos y mínimos en las direcciones $[11\bar{2}]$ y $[1\bar{1}0]$ de la superficie (111) de plata. En el caso a), las paredes están separadas entre sí una distancia $d_w = 7.6$ nm en donde la LDOS muestra dos máximos en la dirección $[11\bar{2}]$. En el caso b), tanto la longitud de las paredes como la distancia entre las mismas ($d_w = 5.4$) son inferiores. El resultado muestra dos máximos en la LDOS ubicados en la dirección $[1\bar{1}0]$. En el caso c), la distancia entre las paredes es la misma que en el caso anterior, pero para un resonador conformado por 5 átomos de cobalto por pared. Para este caso, el resultado muestra un único máximo localizado en el centro del resonador.

Por otro lado, la intensidad de la LDOS a una cierta energía también depende de la geometría de los resonadores. En la Fig. 2.2 se muestra un mapeo de la conductancia diferencial en el nivel de Fermi para los resonadores de a) 40 y b) 10 átomos de Co [casos a) y c) en la Fig. 2.1]. Además, esta figura muestra la intensidad de la $G(\text{eV})$ como función del voltaje. Como puede observarse, el caso a) presenta un patrón oscilante en la conductancia a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[11\bar{2}]$ mientras que en el caso b) se muestra un único máximo en el centro del resonador con una intensidad superior.

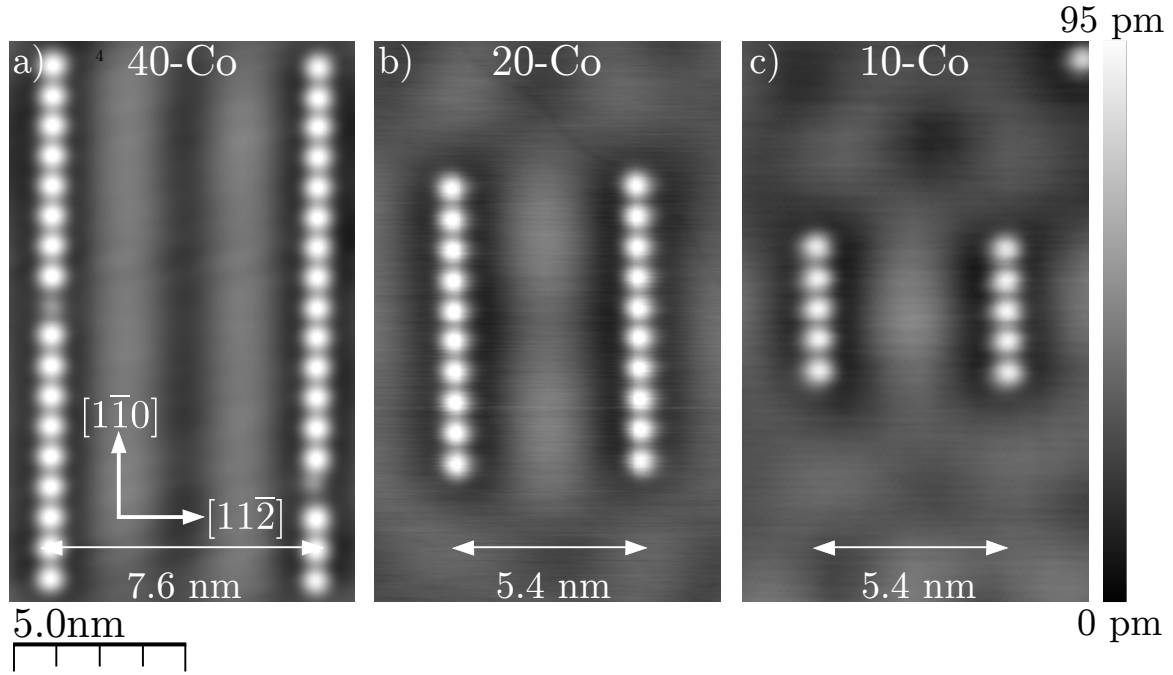


Figura 2.1: Imágenes topográficas obtenidas con el STM para tres resonadores de Co. a) Resonador de 40 átomos de Co con paredes atómicas separadas una distancia $d_w = 7.6$ nm. b) Resonador de 20 átomos de Co con paredes separadas una distancia $d_w = 5.4$ nm. c) Resonador de 10 átomos de cobalto con paredes separadas $d_w = 5.4$ nm.

Además, la dependencia en voltaje de ambos casos muestra que el caso b) exhibe un máximo más intenso. Por lo tanto, se elige como simetría óptima el resonador formado por paredes de cinco átomos separadas una distancia $d_w = 5.4$. Como se verá a continuación, el estudio se realiza en un eje de simetría paralelo a las paredes del resonador. A estas distancias (del orden de los 20\AA) se suprimen los efectos de correlaciones de los átomos de Co, a la vez que permiten estudiar cómo se propagan los estados superficiales y volumétricos.

Esta sección está organizada de la siguiente manera: en la primera parte se presenta un modelo efectivo que permite describir la conductancia observada en este sistema. Los ingredientes principales de este modelo son, por un lado, un potencial atractivo tipo delta de Dirac de magnitud W que actúa en la superficie en las posiciones de los átomos que conforman la pared, el cual tiene su origen esencialmente en el potencial nuclear del átomo y, por otro lado, en una hibridación efectiva entre los estados superficiales y volumétricos en estas posiciones. Seguidamente, se muestran los resultados del modelo y las variaciones generadas por cambios en la distancia entre las paredes. Se presenta una comparación de los resultados del modelo con los experimentos. Por último, se presentan las conclusiones, comentarios, aplicaciones y posibles mejoras que devienen de la geometría de los resonadores.

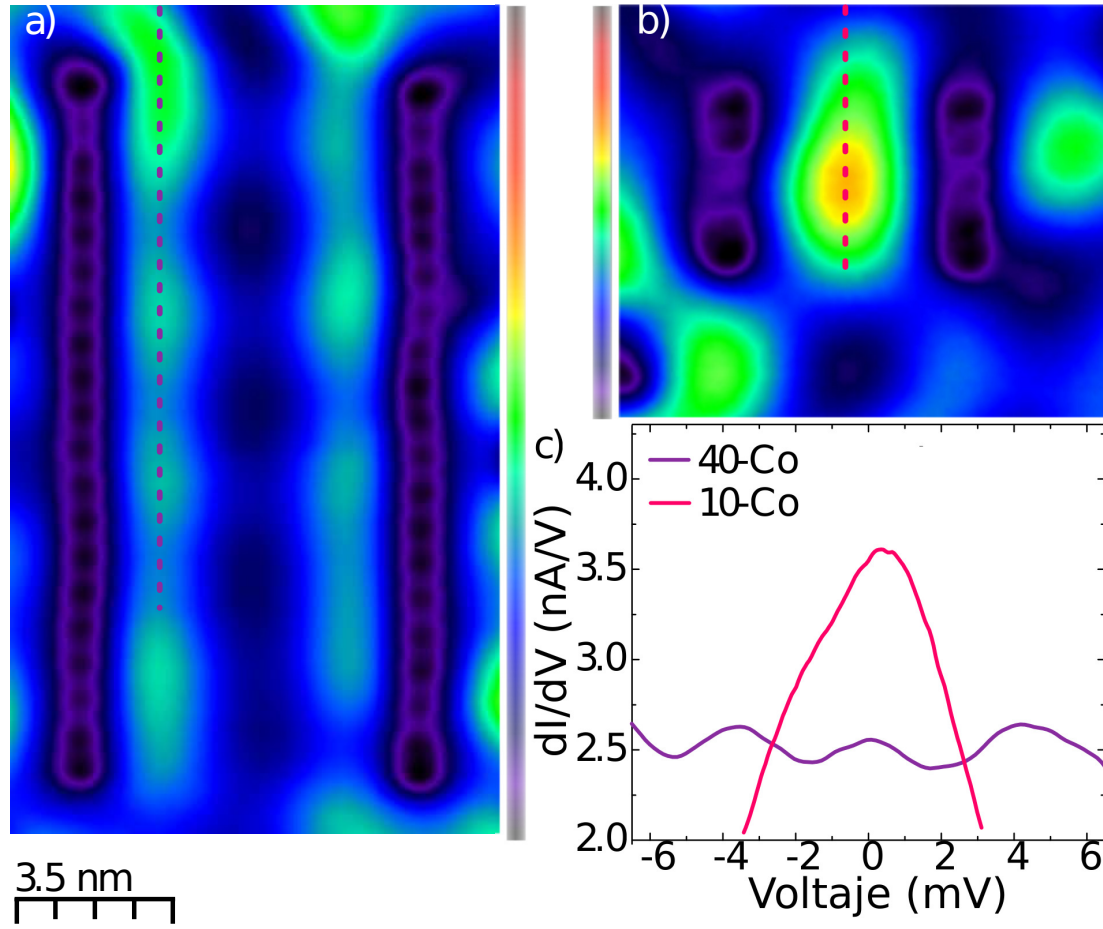


Figura 2.2: Mapeo de la conductancia diferencial $G(\text{eV}, \mathbf{r}_t)$ en el nivel de Fermi de los resonadores de Co de a) 40 átomos de Co y b) 10 átomos de Co. c) Conductancia diferencial en el nivel de Fermi como función del voltaje de la punta para el resonador a) y b).

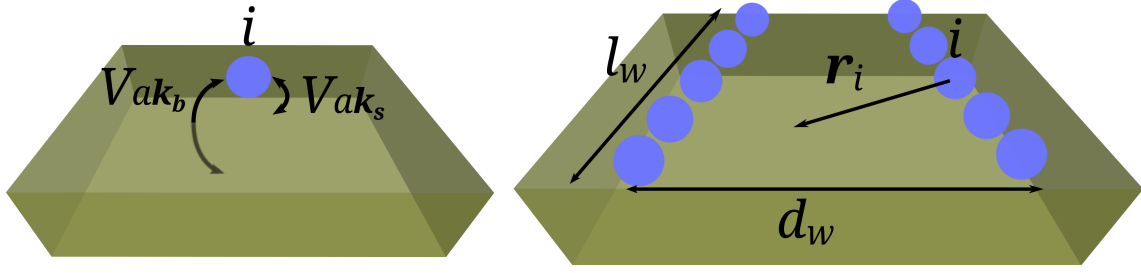


Figura 2.3: Esquema del modelo utilizado para la descripción del experimento. Cada átomo del resonador etiquetado por i con energía ϵ_a se hibridiza con los electrones de conducción de la superficie (volumen) con una magnitud V_{ak} (V_{aq}).

2.1.2. Modelo y formalismo

A continuación se presentan las ecuaciones para la conductancia $G(\text{eV})$ medida en un punto arbitrario dentro de los resonadores.

Hamiltoniano

El hamiltoniano efectivo que describe el sistema puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_{res}, \\
 H_0 &= \sum_{\mathbf{k}_s \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}_s} s_{\mathbf{k}_s \sigma}^\dagger s_{\mathbf{k}_s \sigma} + \sum_{\mathbf{k}_b \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}_b} b_{\mathbf{k}_b \sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}_b \sigma}, \\
 H_{res} &= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} W s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} W_{sb} \left(s_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} + \text{H.c.} \right). \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

H_0 corresponde al sistema no perturbado por el resonador. El primer término da cuenta de una banda bidimensional de electrones libres (con una masa efectiva de 0.3 veces la masa del electrón m_e [20]), un vector de onda \mathbf{k}_s y espín σ , que se refiere a los estados Shockley superficiales. Como ya se ha mencionado, esta banda comienza a $D_i^s = -67$ meV respecto al nivel de Fermi [12], que se fija en el origen de energías ($\epsilon_F = 0$) y termina en $D_f^s = D = 4$ eV. El segundo término corresponde a una banda de estados tridimensionales de volumen con un vector de onda \mathbf{k}_b y un espín σ que se extienden desde $-D$ hasta D .

H_{res} es un hamiltoniano efectivo que expresa el efecto de los átomos que conforman el resonador. La suma corre sobre los $N = 10$ átomos del resonador (etiquetados por i) y los operadores $s_{j\sigma}$ y $b_{j\sigma}$ pueden escribirse en términos de las funciones de Wannier de forma

$$\begin{aligned} s_{j\sigma}^\dagger &= \sqrt{\frac{\lambda^2}{A}} \sum_{\mathbf{k}_s} \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_j) s_{\mathbf{k}_s\sigma}^\dagger, \\ b_{j\sigma}^\dagger &= \sqrt{\frac{\lambda^2 d}{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}_b} \exp(i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_j) b_{\mathbf{k}_b\sigma}^\dagger, \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde $s_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($b_{\mathbf{q}\sigma}^\dagger$) crea un electrón en la banda bidimensional (tridimensional) con vector de onda \mathbf{k}_s (\mathbf{k}_b). \mathbf{r}_j es una posición arbitraria en la superficie, A (Ω) es el área de la superficie (volumen del sistema) y λ^2 ($\lambda^2 d$) es el área (volumen) por átomo. Un esquema del problema se presenta en la parte derecha de la Fig. 2.3.

Para considerar el efecto de cada átomo, se emplea el hamiltoniano de Newns-Anderson propuesto por Limot et al. para estudiar, entre otros sistemas, un átomo de Co sobre una superficie de Ag(111) [12]:

$$H_{at} = \begin{pmatrix} \epsilon_a & V_{a\mathbf{k}_b} & V_{a\mathbf{k}_s} \\ V_{a\mathbf{k}_b} & \epsilon_{\mathbf{k}_b} & 0 \\ V_{a\mathbf{k}_s} & 0 & \epsilon_{\mathbf{k}_s} \end{pmatrix},$$

donde $\epsilon_{\mathbf{k}_s}$ y $\epsilon_{\mathbf{k}_b}$ denotan las submatrices que contienen las autoenergías de los estados superficiales y volumétricos respectivamente. En este marco, un átomo individual de cobalto en un estado $|a\rangle$ con energía ϵ_a se hibridiza con los estados de superficie $|\mathbf{k}_s\rangle$ con una magnitud $V_{a\mathbf{k}_s}$ y con los estados de volumen $|\mathbf{k}_b\rangle$ con una magnitud $V_{a\mathbf{k}_b}$. Un esquema de ello se muestra en la parte izquierda de la Fig. 2.3. En este problema es suficiente considerar que solo los electrones del nivel de Fermi interactúan con el nivel atómico para una descripción razonable de los resultados experimentales.

Para la obtención del modelo efectivo, se consideran las correcciones energéticas a orden más bajo en perturbaciones que resultan de estas interacciones. Estas correcciones, las cuales involucran indefectiblemente procesos de dispersión con el nivel atómico, pueden escribirse como

$$\Delta E_{\mathbf{k}_l \mathbf{k}_{l'}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_{l'}} \langle \mathbf{k}_{l'} | H_{at} | a \rangle \langle a | H_{at} | \mathbf{k}_l \rangle \left[\frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}_l} - \epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}_{l'}} - \epsilon_a} \right], \quad (2.3)$$

donde l y l' denotan s o b .

Con esta ecuación, se pueden considerar las correcciones del tipo

$$\begin{aligned} \Delta E_{\mathbf{k}_s \mathbf{k}_s} &= |V_{a\mathbf{k}_s}|^2 / (\epsilon_{\mathbf{k}_s} - \epsilon_a), \\ \Delta E_{\mathbf{k}_s \mathbf{k}_b} &= V_{a\mathbf{k}_s} V_{a\mathbf{k}_b} \left[(\epsilon_{\mathbf{k}_b} - \epsilon_a)^{-1} + (\epsilon_{\mathbf{k}_s} - \epsilon_a)^{-1} \right] / 2, \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde la primera ecuación corresponde a procesos de segundo orden en la interacción

del nivel atómico con los estados de superficie y el segundo es un proceso de segundo orden que involucra al nivel atómico interactuando con estados superficiales y volumétricos. Cabe destacar que se han suprimido las interacciones del estado $|a\rangle$ con estados volumétricos (es decir, el término del tipo $\Delta E_{\mathbf{k}_b\mathbf{k}_b}$). Como se ve en los resultados, basta con considerar solo los términos de la Ec. (2.4) para describir el sistema.

A través de ecuaciones de movimiento, pueden conseguirse ecuaciones acopladas que tienen en cuenta procesos a mayor orden en la interacción. Sin embargo, de nuevo basta con considerar los procesos descritos en la Ec. (2.4) para explicar la conductancia diferencial en el experimento.

Con estos elementos, los procesos de dispersión generados por los resonadores en el hamiltoniano (2.1) pueden describirse como

$$\begin{aligned} W &= \Delta E_{\mathbf{k}\mathbf{k}} + V_{at}, \\ W_{sb} &= \Delta E_{\mathbf{k}\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde W da cuenta de la interacción efectiva del átomo con los estados de superficie y se le adiciona el término V_{at} el cual se corresponde con un potencial local atractivo que deviene de la localización de los estados superficiales inducida por la presencia del átomo [como argumenta Olsson *et al.* para un átomo de Cu sobre una superficie (111) de cobre [21]] y W_{sb} es una interacción efectiva del átomo con los estados superficiales y volumétricos. Estos parámetros son a priori desconocidos y dependen de la clase de átomo que conforme el resonador.

Conductancia diferencial

Para comparar con los resultados experimentales, es necesario calcular una expresión para la conductancia diferencial $G(V, \mathbf{r}_t)$ en el modelo efectivo que se mide a través de punta del microscopio STM, la cual se encuentra en una posición \mathbf{r}_t . Recordemos que, a temperatura suficientemente baja, esta es proporcional a la densidad de estados mezcla de la punta con los estados de superficie y de volumen [22]. Con esto, se puede hacer un razonamiento equivalente al desarrollado en la sección 1.3 y escribir

$$\begin{aligned} h_\sigma(\mathbf{r}_t) &= \alpha s_{t\sigma} + \beta b_{t\sigma}, \\ \frac{G(V, \mathbf{r}_t)}{C} = \rho_h^\sigma(\text{eV}) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{hh}^\sigma(\text{eV}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde C es la constante de proporcionalidad, $G_{hh}^\sigma(\omega) = \langle\langle h_\sigma; h_\sigma^\dagger \rangle\rangle_\omega$ es la función de Green del estado mezcla $h_\sigma(\mathbf{r}_t)$. La proporción de estados mezcla entre la punta y la

superficie (volumen) viene mediada por la constante α (β). Además, α y β cumplen con la relación de normalización $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ y son proporcionales a los elementos de matriz de efecto túnel entre la punta y los estados de superficie y volumen respectivamente. Como se ha mencionado, estas constantes dependen del decaimiento de sus correspondientes funciones de onda fuera de la superficie [14]. En particular, cabe recordar que la función de Green que relaciona los estados de volumen $G_b^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ con la distancia $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ [ver Ec. (1.36)] decaen mucho más rápidamente con la distancia entre la punta y el átomo [ver Fig. 1.5] y, además, el decaimiento es diferente para las distintas componentes del vector de onda \mathbf{k}_b perpendiculares a la superficie. Entonces, la Ec. (2.6) es una simplificación, dado que en el presente modelo se supone que los elementos de matriz de efecto túnel son los mismos para todos los vectores de onda que entran en las funciones de Wannier. Esto es razonable puesto que se espera que la dependencia sea suave para los estados cercanos al nivel de Fermi.

Desarrollando la Ec. (2.6) se obtiene

$$G_{hh}^\sigma = |\alpha|^2 G_{tt}^\sigma + |\beta|^2 G_{t't'}^\sigma + \alpha \bar{\beta} G_{tt'}^\sigma + \bar{\alpha} \beta G_{t't}^\sigma, \quad (2.7)$$

donde los subíndices t y t' se refieren a los estados de superficie y volumen respectivamente. Por ejemplo, el tercer término se escribe como $G_{tt'}(\omega) = \langle \langle s_{t\sigma}; b_{t'\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega$.

El tercer y el cuarto término de la Ec. (2.7) constituyen términos de interferencia que vienen determinados por cómo se propagan los estados superficiales y volumétricos. En estos casos, los elementos de matriz de efecto túnel tienen una dependencia con los vectores de onda que es diferente para cada caso [ver Fig. 1.5]. Si se supone que las fases debidas a la diferencia entre los vectores de onda son de tal manera que se da lugar a una cancelación de términos, estos términos de interferencia pueden despreciarse. La comparación con los experimentos sugieren que esta es una aproximación razonable.

Con esta consideración, la Ec. (2.7) queda

$$G_{hh}^\sigma \simeq |\alpha|^2 G_{tt}^\sigma + |\beta|^2 G_{t't'}^\sigma, \quad (2.8)$$

y el problema se reduce al cálculo de las funciones de Green superficiales y volumétricas en dos dimensiones en presencia de los átomos que conforman el resonador.

Funciones de Green

Con el objetivo de obtener las expresiones para las funciones de Green de los estados de superficie G_{tt}^σ y volumen $G_{t't'}^\sigma$, consideramos la ecuación de Dyson, que en su forma matricial puede escribirse como

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 + \mathbf{G}^0 \mathbf{H}' \mathbf{G}. \quad (2.9)$$

donde \mathbf{G}^0 es la matriz función de Green para electrones libres [que se corresponde con H_0 en la Ec. (2.1)], y \mathbf{H}' corresponde a los términos del hamiltoniano introducidos por los átomos del resonador [H_{res} de la Ec. (2.1)]. Por simplicidad, se omite la dependencia con el espín σ .

Como se ha mencionado en la introducción, las funciones de Green para los estados volumétricos de electrones libres decaen muy rápidamente con la distancia [18]. Debido a esto, basta con considerar aquellas funciones de Green en las cuales los operadores b_i , b_j^\dagger actúan en el mismo sitio. Si además se supone una banda plana y ancha (extendida de $-D$ hasta D) la función de Green volumétrica toma la forma

$$G_{j'j'}^0 = -i\pi\rho_b. \quad (2.10)$$

La funciones de Green para los electrones libres de la superficie en dos dimensiones son proporcionales a la función de Hankel H_0 [23] para $\omega > D_i^s$, donde $D_i^s = -67$ meV es el fondo de la banda de conducción superficial, y a la función de Bessel de segunda clase Y_0 para $\omega < D_i^s$. Luego, los otros elementos de matriz distintos de cero en la Ec. (2.9) que se requieren son

$$\begin{aligned} G_{ij}^0 &= -i\pi\rho_{s0}H_0(k|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \text{ si } \omega > D_i^s, \\ G_{ij}^0 &= \pi\rho_{s0}Y_0(k|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \text{ si } \omega < D_i^s, \\ k &= [2m^*|\omega - D_i^s|]^{1/2}/\hbar, \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde ρ_{s0} denota la densidad de estados superficiales en dos dimensiones en ausencia del resonador, que equivale a

$$\rho_{s0} = \frac{m^*\lambda^2}{2\pi\hbar} \simeq 0.0466/\text{eV}. \quad (2.12)$$

con $m^* = 0.3m_e$ y $\lambda = 0.2685$ nm, donde λ^2 es el área por átomo de la superficie (111) de la plata.

Tomando los elementos de matriz de la Ec. (2.9) se obtiene

$$G_{lt} = G_{lt}^0 + \sum_i G_{li}^0(WG_{it} + W_{sb}G_{i't}), \quad (2.13)$$

$$G_{i't} = G_{i'i'}^0\bar{W}_{sb}G_{it}, \quad (2.14)$$

donde la suma i corre sobre todos los N átomos del resonador. Los átomos que componen la pared están separados entre sí una distancia $d_{\text{Co-Co}} = 3a_{Ag}$, con $a_{Ag} = 0.29\text{\AA}$ la distancia interatómica de la Ag(111). El subíndice l puede referirse a la punta (t) o al átomo en la posición (i).

Reemplazando la Ec. (2.14) en (2.13) y utilizando la Ec. (2.10) se pueden eliminar

las funciones de Green con una componente de volumen (con subíndice primado). Obteniéndose

$$\begin{aligned} G_{lt} &= G_{lt}^0 + \sum_i G_{li}^0 (W - i\Delta_{sb}) G_{it}, \\ \text{con } \Delta_{sb} &= \pi \rho_b |W_{sb}|^2. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Las Ecs. (2.15) constituyen un sistema de N ecuaciones para las N funciones de Green G_{lt} con $l = 1, \dots, N$. Estas ecuaciones se resuelven numéricamente. Para un resonador compuesto de 10 átomos, hay que resolver una matriz de 10×10 . Sin embargo, en esta sección se analiza la conductancia diferencial medida en el eje de simetría paralelo a las paredes. Teniendo en cuenta que estas funciones dependen de la distancia entre la punta y la posición de un átomo de la pared $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_t|$, la matriz se reduce a una 5×5 usando simetría de reflexión. Por otro lado, teniendo en cuenta el mayor decaimiento de las funciones de Green volumétrica, se supone que fuera de las posiciones de los átomos $G_{t't'} = G_{t't'}^0$.

Evaluando la Ec. (2.15) para $l = t$ se obtiene una expresión para la función de Green de la punta:

$$G_{tt} = G_{tt}^0 + \sum_i G_{ti}^0 (W - i\Delta_{sb}) G_{it}, \quad (2.16)$$

Usando (2.6) y (2.8) se obtiene la conductancia $G(\text{eV}, \mathbf{r}_t)$. En el proceso de análisis de los resultados experimentales se utilizan como parámetros de ajuste W y Δ_{sb} , los cuales dependen de la especie de átomos que componen el resonador. Además, también se ajustan los coeficientes $B = C|\beta|^2$ y $S = C|\alpha|^2$, que tienen una fuerte dependencia con la distancia entre la punta y la superficie metálica. Además, estos parámetros dan información respecto a los elementos de matriz de efecto túnel de los estados de volumétricos y superficiales respectivamente.

2.1.3. Resultados

En esta sección se muestran los resultados del ajuste del modelo efectivo con los resultados experimentales. Se exhiben dos resonadores de Co con geometrías ligeramente diferentes en donde la conductancia diferencial se mide en distintas posiciones en el eje de simetría paralelo a las paredes de los mismos.

En la Fig. 2.4 se presenta $G(\text{eV})$ medida para el primer resonador de Co y la comparación con el modelo efectivo para dos posiciones distintas de la punta del STM, una dentro del resonador y cercana al centro y otra fuera de él (ver recuadro inferior de la figura). La longitud de las paredes del resonador es de $l_w = 3.46$ nm y la distancia entre las paredes es de $d_w = 5.45$ nm. Las posiciones de la punta \mathbf{r}_t respecto al centro

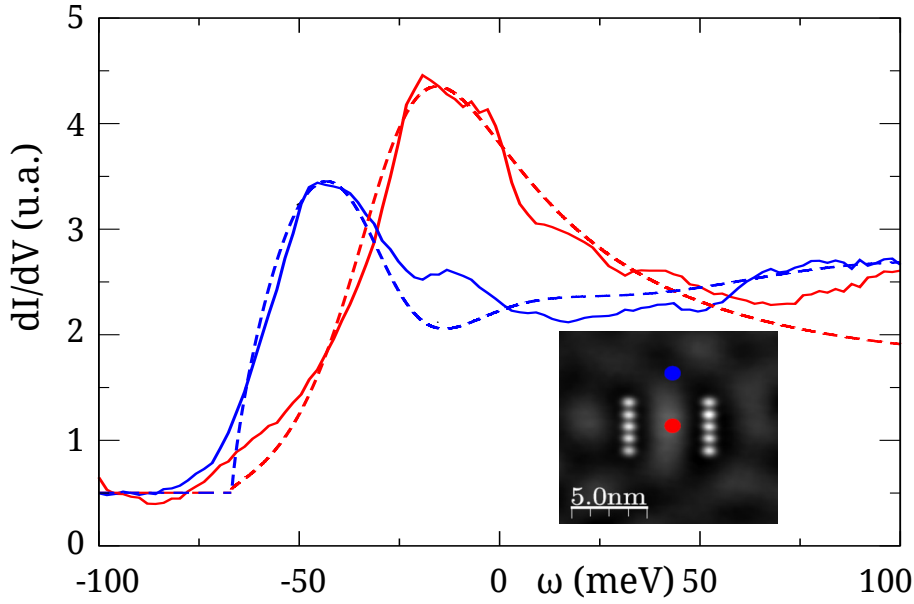


Figura 2.4: Conductancia diferencial en función del voltaje por carga eléctrica ($\omega = \text{meV}$) para un resonador de Co en dos posiciones de la punta del STM: cerca del centro (con un máximo cercano a -20 meV) y fuera del resonador (con un máximo cercano a -50 meV). Las líneas continuas corresponden al experimento y las discontinuas a la teoría.

del resonador son $d = 0.23 \text{ nm}$ y $d = 4.77 \text{ nm}$ respectivamente.

Los parámetros del ajuste para ambas posiciones son $W = -0.402 \text{ eV}$ y $\Delta_{sb} = 0.0194 \text{ eV}$. El prefactor que corresponde a los elementos de matriz de la propagación de estados volumétricos es $B = 3.72 \text{ a.u.}$ en las dos posiciones. La relación entre los prefactores correspondientes a los estados de superficie y los de volumen $S/B = |\alpha|^2/|\beta|^2$ son 12.23 dentro del resonador y 13.92 fuera. Esta diferencia se debe a que el experimento se realiza a I constante, lo que cambia la distancia entre la punta y la superficie \mathbf{r}_\perp . Cuando la punta se desplaza hacia afuera del resonador, los elementos de matriz de efecto túnel entre la punta y los estados de superficie y entre la punta y los estados de volumen decaen exponencialmente, aunque más fuertemente para los primeros. Es por ello que el factor B no cambia sustantivamente.

Como se muestra en la figura, la posición de los picos principales para ambas posiciones de la punta se reproducen correctamente por la teoría. Además puede verse que, por debajo del fondo de la banda de estados superficiales ($D_i^s = -67 \text{ meV}$), solo contribuyen a la conductancia los estados volumétricos. Estos estados contribuyen de forma constante [ver Ecs. (2.10) y (2.16)] y su intensidad se regula con el parámetro B para ajustar con el experimento.

Utilizando los mismos parámetros W y Δ_{sb} , en la Fig. 2.5 se presentan los resultados

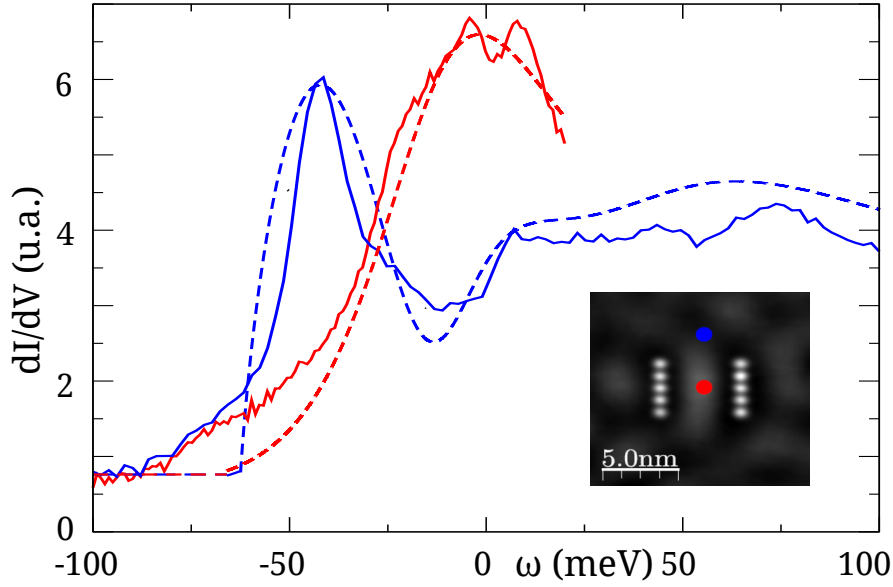


Figura 2.5: Igual que la Fig. 2.4 para un resonador de Co con una distancia entre las paredes de $d_w = 5.316$ nm.

para otro resonador de Co, cuyas paredes están separadas una distancia $d_w = 5.316$. La punta se coloca a una distancia de $d = 0$ nm y $d = 5.73$ nm respectivamente medida respecto al centro del resonador.

En este caso, los prefactores del ajuste S y B son distintos. Esto es consistente con el hecho de que es otro conjunto de medidas. El prefactor correspondiente a los estados volumétricos tiene un valor de $B = 5.64$ para ambas posiciones. La relación S/B en este caso da 12.52 dentro del resonador y 16.69 fuera. Como antes S/B crece a medida de que la punta se aleja del centro del resonador. Si bien se presentan ligeras discrepancias respecto a los anchos de los picos principales, las posiciones de los mismos se encuentran en las energías correctas. Esto da cuenta de que las aproximaciones realizadas en el modelo efectivo son suficientes para describir las características principales de la conductancia diferencial en las distintas posiciones de la punta.

Para mostrar el efecto del parámetro W en el ajuste, en la Fig. 2.6 se muestra cómo varía la conductancia diferencial obtenida en el primer ajuste con una modificación del 15 % en W . Cuando $|W|$ crece (decrece), el pico principal se mueve hacia la derecha (izquierda). Además, las intensidades de los mismos también varían. Por otro lado, el efecto de modificar el término Δ_{sb} modifica el ancho de los picos principales (esta variación no se muestra en la tesis).

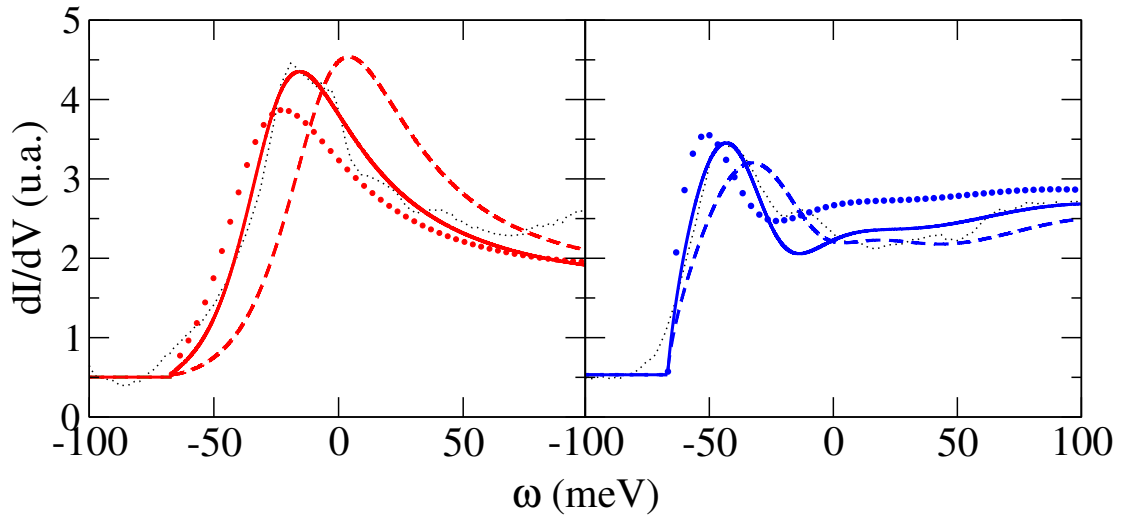


Figura 2.6: Conductancia diferencial teórica como función de la energía para el primer resonador (línea continua) para las posiciones de la punta en el centro (izquierda) y fuera (derecha) del resonador. Las discontinuas y punteadas corresponden a valores de W de -0.342 eV y -0.402 eV respectivamente.

2.1.4. Conclusiones y comentarios

- En esta sección se pudo caracterizar los cambios en la conductancia diferencial observada en experimentos con STM. Las variaciones se originan por el efecto del confinamiento de la estructura electrónica de los estados Shockley superficiales, cuya densidad de estados se incrementa debido al confinamiento generado por los resonadores. Por ejemplo, la conductancia a altas energías (o distancias al centro del resonador grandes) es $B\rho_b + S\rho_{s0} = 2.62$ u.a. para los valores obtenidos en el primer resonador. Este valor se incrementa un 70 % por el confinamiento, lo que se traduce en un incremento de un 100 % en la densidad de estados superficial.
- Los efectos observados en la conductancia pueden explicarse con un modelo efectivo de una partícula, cuyos ingredientes principales son un potencial atractivo W en las posiciones de los átomos y una hibridación efectiva Δ_{sb} entre el nivel atómico y los estados superficiales y volumétricos. Las aproximaciones realizadas corresponden a considerar las correcciones en la energía a orden más bajo para las interacciones entre el nivel atómico en estas interacciones del hamiltoniano de Newns-Anderson [12].
- El modelo también permite describir comportamientos conocidos y predecir efectos para otros casos. Por ejemplo, si se toma una distancia muy grande entre la punta y el centro del resonador $\mathbf{r}_t \rightarrow \infty$ (lo que es equivalente a decir que las impurezas colocadas sobre la superficie están muy lejos del punto de observación), la conductancia diferencial recupera la forma de la superficie limpia. Una densi-

dad de estados que se supone constante en un entorno del nivel de Fermi con un escalón a una energía $D_i^s = -67$ meV que se corresponde con el comienzo de la banda de la superficie. Además, se puede calcular la conductancia diferencial para resonadores hipotéticos con otras geometrías: Un resonador abierto con paredes compuestas de 10 átomos y otro cerrado con 6 átomos por pared [24]. Ambos casos muestran una tendencia hacia el resultado correspondiente a un sistema de dos paredes rígidas y un corral cerrado respectivamente, mostrando algunas discrepancias que devienen de la porosidad entre los átomos de Co (por ejemplo, en el caso de un corral cerrado, en lugar de tener una densidad espectral tipo delta de Dirac, se obtienen lorentzianas en esas posiciones). Estos comportamientos corroboran la eficacia del modelo efectivo utilizado, lo que permite predecir un sustantivo incremento en la conductancia diferencial en las proximidades del nivel de Fermi para un corral cerrado de dimensiones $d_w = 3.46$ nm y $l_w = 7.1$ nm.

2.2. El efecto de una densidad de estados escalonada en la temperatura de Kondo

2.2.1. Introducción

Debido a las características de las superficies (111) del Cu, la Ag y el Au previamente mencionadas, las mismas constituyen un muy buen ejemplo de un gas de electrones casi-libres en dos dimensiones en una superficie metálica. Como veremos en esta sección, para hibridaciones independientes de la energía (aproximación razonable en este tipo de sistemas), la presencia de un escalón en la densidad espectral de conducción cerca del nivel de Fermi tiene efectos significativos en el desarrollo de la resonancia Kondo.

Una pregunta que surge de esto es cómo varía la temperatura de Kondo T_K si la posición de este escalón se ve modificada. Se ha mostrado que el fondo de la banda superficial D_i^s puede modificarse mediante aleaciones de distintos metales nobles [13, 25]. De hecho, este desplazamiento ha sido medido con experimentos STM [25], y podría ser posible utilizar el STM para medir también la antiresonancia Fano y determinar T_K . Si bien uno puede suponer que el desorden generado en estos experimentos puede afectar a la forma escalonada en la energía D_i^s , los estados correspondientes tienen una longitud de onda muy larga que puede promediar el desorden. Además, se ha mostrado que se puede hacer cruzar D_i^s a través del nivel de Fermi aplicando tensión en películas epitaxiales de Ag(111) en Si(111)-(7 × 7) [26].

En esta sección se calcula la temperatura de Kondo en función del fondo de la banda superficial. Para ello, se utilizan diversas técnicas: “poor man’s scaling” (PMS) del modelo efectivo de Kondo, la aproximación “non-crossing” (NCA), y la aproximación

de bosones esclavos en campo medio (SBMFA). Estos métodos reproducen de manera correcta la magnitud T_K y su dependencia con los parámetros del modelo en los casos en donde la densidad de estados de conducción es suave. Estas aproximaciones se generalizan para tener en cuenta la presencia de una densidad de estados escalonada, y puede verse que la presencia de la misma induce algunas complicaciones debidas a la aparición de singularidades en algunos tratamientos [ver Ecs. (2.22) y (2.24)] para energías cercanas a D_i^s .

El PMS es un enfoque el cual integra progresivamente una pequeña porción de los estados de conducción cuyas energías están en el fondo y en el tope de la banda. Con este método se renormaliza la constante de intercambio J . Este método es válido en los casos en donde la banda de conducción es mucho más grande que la energía de intercambio, y empieza a mostrar inconvenientes cuando $|D_i^s| \sim J$. Por otro lado, tiene la ventaja de que uno puede calcular expresiones analíticas que relacionan la T_K con los parámetros del hamiltoniano.

La NCA se basa en una suma de una serie infinita de diagramas de Feynman en las hibridaciones. Para ello, se utiliza una representación de pseudopartículas. Permite una buena descripción de la densidad espectral en el límite altamente interactuante ($U \rightarrow \infty$). Además, esta aproximación tiene la ventaja de que uno puede introducir una densidad de estados con una forma arbitraria, y describe los comportamientos a grandes energías como el pico de transferencia de carga presente en la densidad espectral (el que se encuentra cerca de ϵ_d).

La SBMFA también utiliza una representación de pseudo-partículas pero, a diferencia de NCA, no tiene en cuenta la dinámica de los pseudo-bosones y los toma como un promedio. A pesar de esto, las propiedades de bajas energías y la densidad espectral cerca del nivel de Fermi son descriptas correctamente. Sin embargo, se pierde la presencia del pico de transferencia de carga.

En esta sección se presentan resultados que pueden ser relevantes para la determinación cuantitativa de la magnitud de las hibridaciones de la impureza magnética con los estados de la superficie y volumen.

2.2.2. Modelo y formalismo

En esta sección se presentan las ecuaciones para determinar la temperatura de Kondo en función del fondo de la banda de superficie D_i^s en el régimen de Kondo.

Hamiltoniano

Se considera el hamiltoniano de Anderson no degenerado para una impureza con espín σ , extendiéndolo para tener en cuenta la contribución los estados de superficie. Esto puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U \sum d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k^s s_{k\sigma}^{\dagger} s_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k^b b_{k\sigma}^{\dagger} b_{k\sigma} \\
 & \sum_{k\sigma} V_k^s [d_{\sigma}^{\dagger} s_{k\sigma} + \text{H.c.}] + \sum_{k\sigma} V_k^b [d_{\sigma}^{\dagger} b_{k\sigma} + \text{H.c.}].
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

La densidad espectral de los electrones en la impureza magnética es

$$\rho_{d\sigma}(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_d^{\sigma}(z), \tag{2.18}$$

donde $G_d^{\sigma}(z)$ es la función de Green retardada en la impureza magnética, con $z = \omega - i\epsilon$ y ϵ es un infinitesimal positivo. Esta función de Green tiene la forma

$$G_{d\sigma}(z) = \frac{1}{z - E_d - \Sigma_{0\sigma}(z) - \Sigma_{d\sigma}(z)}, \tag{2.19}$$

donde $\Sigma_{d\sigma}(z)$ es la autoenergía debido a la interacción coulombiana U y $\Sigma_0(z)$ es la parte no interactuante de la autoenergía [presente también para $U = 0$, como en las Ecs. (1.7) y (1.8)]. En este caso, es necesario separar la contribución de los estados de superficie de los volumétricos. Esto puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{0\sigma}(z) &= \Sigma_{0\sigma}^b(z) + \Sigma_{0\sigma}^s(z), \\
 \Sigma_{0\sigma}^c(z) &= \sum_k \frac{|V_k^c|^2}{z - \epsilon_k^c},
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

con $c = b, s$. Nuevamente, consideramos que la contribución de los estados volumétricos no tiene características especiales cerca del nivel de Fermi. Así, se supone una densidad de estados constante ρ_b extendida desde $-D$ a D . Además, se supone que las hibridaciones de la impureza con los estados superficiales y volumétricos son constantes ($V_k^c = V^c$). Esta aproximación es razonable si la dependencia con la energía es suave en un rango de varias T_K en las cercanías del nivel de Fermi. Llamando $\Delta_b = \pi \rho_b |V^b|^2$, para energías cercanas al nivel de Fermi ($\epsilon_F = 0$) ($D \gg |\omega|$) [ver Ecs. (1.7) y (1.10)], se puede despreciar la parte real de la contribución del volumen $\Lambda_b(z)$, y la autoenergía es simplemente

$$\Sigma_{0\sigma}^b(\omega + i\epsilon) = -i\Delta_b. \tag{2.21}$$

La contribución de la densidad de estados de superficie ρ_s , que también se supone constante y se corresponde a electrones libres en dos dimensiones y comienza a una energía D_i^s . Por simplicidad, se supone que esta termina también a una energía $D_f^s = D$, al igual que la banda de estados volumétricos. De esta forma, se puede escribir la

correspondiente autoenergía como

$$\Sigma_{0\sigma}^s(\omega + i\epsilon) = -\frac{\Delta_s}{\pi} \ln \left(\frac{D - \omega}{|D_i^s - \omega|} \right) - i\Delta_s \theta(\omega - D_i^s), \quad (2.22)$$

donde $\Delta_s = \pi\rho_s|V^s|^2$ y $\theta(\omega)$ es la función escalón. Absorbiendo la parte real como una renormalización de la energía del nivel localizado de la impureza, la función de Green no interactuante ($U = 0$) puede escribirse de la forma

$$G_{d\sigma}^0(z) = \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_d(\omega) + i[\Delta_b + \Delta_s \theta(\omega - D_i^s)]}, \quad (2.23)$$

con

$$\tilde{\epsilon}_d(\omega) = \epsilon_d - \frac{\Delta_s}{\pi} \ln \left(\frac{D - \omega}{|D_i^s - \omega|} \right). \quad (2.24)$$

El límite de Kondo

La condición para el régimen de Kondo se ve modificada por la presencia de los estados superficiales. En términos de los parámetros del modelo, esto equivale a $\Delta_b + \Delta_s \theta(-D_i^s) \ll -\tilde{\epsilon}_d(0), \tilde{\epsilon}_d(0) + U$.

Usando el hecho de que todas las cantidades físicas dependen de las densidades espectrales de conducción e hibridaciones sólo a través de los productos $\Delta_b = \pi\rho_b|V^b|^2$ y $\Delta_s = \pi\rho_s|V^s|^2$, se puede simplificar el problema considerando que las hibridaciones de los estados de superficie y volumen con la impureza son iguales y redefinir una nueva densidad de estados de superficie $\tilde{\rho}_s$ para la cual se cumpla esta equivalencia

$$\Delta_s = \pi\tilde{\rho}_s|V^b|^2. \quad (2.25)$$

De esta manera, puede escribirse la interacción Kondo efectiva con la misma forma que la Ec. (1.11) de la Introducción. En este caso, los operadores del tipo $c_{l\sigma}^\dagger$ (con $l = k, k'$) incluyen tanto los electrones de conducción de la superficie como los de volumen. Teniendo en cuenta el corrimiento de la energía del nivel localizado ϵ_d dado en la Ec. (2.24) y llamando $V^b = V$, el término de interacción tiene la forma

$$J = \frac{|V|^2}{-\tilde{\epsilon}_d(0)} + \frac{|V|^2}{\tilde{\epsilon}_d(0) + U}. \quad (2.26)$$

2.2.3. Resultados

En esta sección se presentan los resultados para la variación de la temperatura de Kondo en función del fondo de la banda de estados de superficie obtenidos con PMS, NCA y SBMFA.

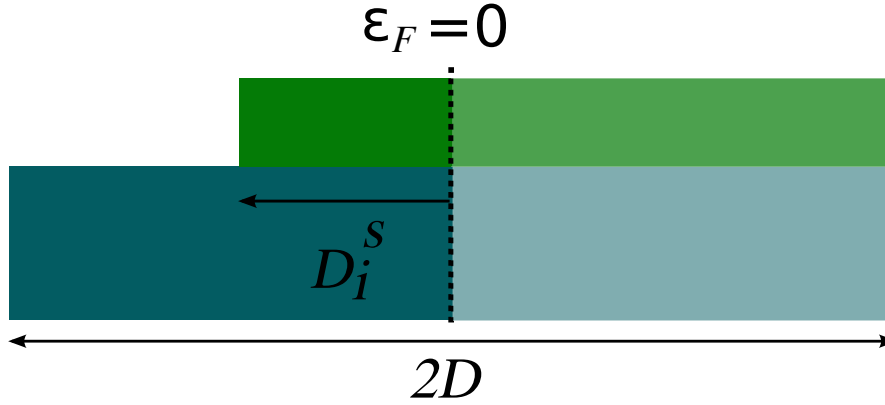


Figura 2.7: Esquema de una banda de estados de conducción con un escalón en D_i^s .

Poor man's scaling

A continuación se presenta una extensión de la aproximación “poor man's scaling” en la que se adiciona un escalón en la banda de conducción, que se extiende desde D_i^s hasta D , como se indica en la Fig. 2.7. Esta aproximación funciona bien en el caso en donde $|D_i^s|$ es mucho más grande que la temperatura de Kondo. En el caso contrario, PMS deja de ser válido. Los detalles de la generalización se presentan en el apéndice A.

Las expresiones para la temperatura de Kondo cuando el escalón D_i^s se encuentra por debajo y por encima de la energía de Fermi son respectivamente

$$T_K \simeq A |D_i^s|^\eta D^{1-\eta} \exp \left[\frac{\pi \epsilon_d (\epsilon_d + U)}{2U(\Delta_b + \Delta_s)} \right],$$

$$\eta = \frac{\Delta_s}{(\Delta_b + \Delta_s)} \left(1 + \frac{\epsilon_d}{U} \right), \text{ si } D_i^s < 0, \quad (2.27)$$

y

$$T_K \simeq B (D_i^s)^\zeta D^{1-\zeta} \exp \left[\frac{\pi \epsilon_d (\epsilon_d + U)}{2U\Delta_b} \right],$$

$$\zeta = \frac{\Delta_s \epsilon_d}{\Delta_b U}, \text{ si } D_i^s > 0, \quad (2.28)$$

con $A = B = 1$.

Este es el resultado principal de esta sección. Puede verse que se recuperan las expresiones usuales en el límite de alta interacción ($U \rightarrow \infty$) para $\Delta_i^s = 0$, $D_i^s = -D$ (o bien para $D_i^s = D$).

Se han adicionado los coeficientes A y B que a orden más bajo en la aproximación equivalen a la unidad. Sin embargo, estos coeficientes se ven modificados cuando se considera un orden superior en la aproximación (J^3). Si esto se incluye en el cálculo,

aparecen términos del tipo $J^3/(D' + |D_i^s|)$ cuando se calcula dJ/dD' y no es posible obtener una expresión analítica para la ecuación diferencial. No obstante, para $|D_i^s| = D$, la banda recupera una simetría electrón-hueco y se puede resolver analíticamente. En este caso, los coeficientes tienen la forma

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{2\rho_b J(1 + \Delta_s/\Delta_b)}, \\ B &= \sqrt{2\rho_b J}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

donde $\rho_b J$ viene dada por la Ec. (A.7).

Con el objetivo de comparar estos resultados con NCA y SBMFA, a continuación se muestran los límites de alta interacción ($U \rightarrow \infty$) dependiendo de si ϵ_d o $\epsilon_d + U$ son finitos. El resultado es

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\Delta_s}{(\Delta_b + \Delta_s)}, \quad \zeta = 0 \\ \text{si } U &\rightarrow +\infty \text{ y } \epsilon_d \text{ finito,} \end{aligned} \quad (2.30)$$

y

$$\begin{aligned} \eta &= 0, \quad \zeta = -\frac{\Delta_s}{\Delta_b} \\ \text{si } U &\rightarrow +\infty \text{ y } \epsilon_d + U \text{ finito.} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Comparación de los resultados con las aproximaciones noncrossing y bosones esclavos en campo medio

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la temperatura de Kondo T_K en función de la posición del fondo de la banda de superficie usando NCA y SBMFA. Además, se realiza una comparación de los mismos con el resultado analítico obtenido con PMS.

Las expresiones para SBMFA se generalizan para tener en cuenta un escalón en la densidad de estados superficiales. El desarrollo del cálculo se presenta en el apéndice B.1.

Como se menciona en la introducción, la aproximación noncrossing es una técnica diagramática que reproduce correctamente la T_K del modelo de la impureza de Anderson en el límite de alta interacción. Para ello, se resuelven de forma autoconsistente ecuaciones del tipo $\Sigma_j(\omega') \propto \int d\omega \Delta(\omega) f(\omega) G_i(\omega + \omega')$ con $i \neq j$, donde $\Sigma_j(\omega)$ [$G_i(\omega)$] es la autoenergía (función de Green) correspondiente a un nivel de la impureza desocupado u ocupado por un electrón, $f(\omega)$ es la función de Fermi y $\Delta(\omega)$ es la hibridación

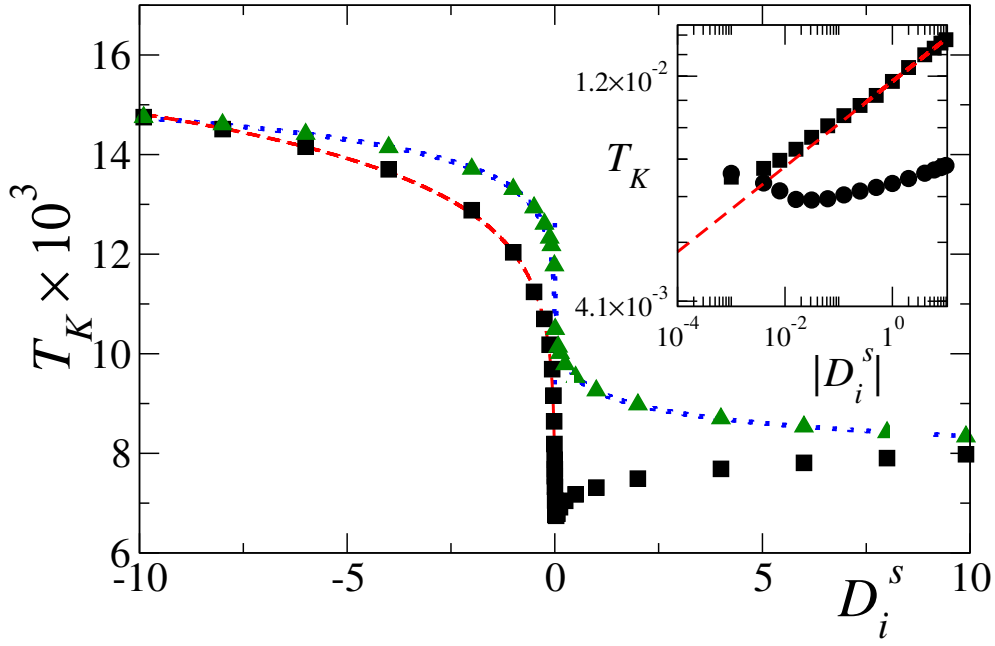


Figura 2.8: Temperatura de Kondo (T_K) en función del fondo de la banda de conducción (D_i^s). Cuadrados: NCA. Triángulos: SBMFA. Línea discontinua (punteada): ajuste de los resultados obtenidos con NCA (SBMFA). El recuadro muestra los resultados obtenidos con NCA y el ajuste correspondiente en escala log-log (los cuadrados son los resultados para $D_i^s < 0$ y los círculos para $D_i^s > 0$). Los parámetros son $\epsilon_d = -4$, $\Delta_b = 1$, $\Delta_s = 0.1$.

que, en general, puede depender de ω . La virtud de esta aproximación es que se pueden introducir funciones arbitrarias para $\Delta(\omega)$. En particular, se puede introducir una función escalonada como en el presente sistema (ver Fig. 2.7). Respecto al cálculo de la magnitud de T_K , ya se ha mencionado que existen varias maneras de estimarla, como el ancho de la resonancia de la densidad espectral o el ancho de la conductancia diferencial. Pero además, puede estimarse a partir de propiedades como la entropía $S(T)$ o la conductancia $G(T)$. Respecto a esta última, la T_K puede obtenerse con el cálculo de la conductancia en base una fórmula empírica derivada del resultado muy preciso de cálculos con el grupo de renormalización numérico (NRG). Esto da $G(T_K) = G_0/2$, donde G_0 es la conductancia ideal del sistema (que se alcanza para $T = 0$ y una ocupación del nivel de la impureza $n_d = 1$) [27, 28].

En este estudio, tomamos la energía de la impureza magnética en $\epsilon_d = -4$ y un ancho de banda de conducción volumétrica $D = 10$. Los casos que se presentan a continuación difieren en la relación entre las hibridaciones Δ_s/Δ_b . Por otro lado, tomamos $\Delta_s + \Delta_b$ del orden de la unidad de energía en cada caso, por lo que se cumple la condición del límite de Kondo mencionada antes.

En la Fig. 2.8 se muestran los resultados para T_K como función de D_i^s para una proporción $\Delta_s/\Delta_b = 1/10$. Esta relación entre las hibridaciones equivale al límite infe-

rior estimado en el experimento de “espejismos” del efecto Kondo en un corral elíptico [10].

Realizando un ajuste de los resultados obtenidos con NCA con una función del tipo $T_K = C|D_i^s|^\eta$ en el intervalo $-10 \leq D_i^s \leq -0.5$ se tiene $C = 0.01204$ y $\eta = 0.09039$. El valor obtenido para el exponente η es muy similar al resultado conseguido con PMS $\eta = 1/11 = 0.09091$ de la Ec. (2.30). Para valores de $|D_i^s|$ más chicos, en particular cuando $|D_i^s| \sim T_K$, el PMS difiere de los resultados de NCA. Esto puede verse claramente en el recuadro de la Fig. 2.8, en donde se presentan los resultados en escala logarítmica. Mientras que la curva de NCA muestra un comportamiento continuo y positivo cuando $|D_i^s| = 0$, la curva de PMS tiende a cero [ver línea discontinua de la Fig 2.8]. Por otro lado, PMS predice una temperatura de Kondo constante para valores de D_i^s positivos, [ver Ecs. (2.27) y (2.30)]. Como primera aproximación, los resultados con NCA son consistentes con esto. Sin embargo, para D_i^s cercanos a cero, T_K decrece alrededor de un 17 % respecto al valor correspondiente en $D_i^s = D$. Esto es debido a que, al ser un tratamiento de altas energías, los resultados del PMS no son confiables para $|D_i^s| \sim T_K$.

Además, NCA muestra también un comportamiento no uniforme con un mínimo cerca del nivel de Fermi. Respecto a la magnitud de T_K , el valor de NCA para $D_i^s = -D$ es 0.0148, mientras la Ec. (2.27) de PMS da $T_K = 0.0139$, en buen acuerdo con el resultado de NCA. Para $D_i^s = D$, los valores correspondientes son 0.0080 y 0.0075, respectivamente. Los valores de NCA son alrededor de un 7 % superiores.

En la Fig. 2.8 también muestra la temperatura de Kondo obtenida con SBMFA para los mismos parámetros. Para esta aproximación, resultados presentados en la figura fueron multiplicados por 0.447, de tal forma que temperatura de Kondo coincida con lo obtenido con NCA en el valor $D_i^s = -D$. Este factor es cercano al parámetro $A = 0.42$ discutido arriba. La dependencia con D_i^s no se reproduce, aunque la función todavía puede ajustarse a una ley de potencias. Para valores de D_i^s negativos (positivos) el ajuste se obtiene exponente de 0.0442 (-0.045). Curiosamente, se obtienen valores cercanos a $\nu = 1/22 = 0.0454$ y $-\mu = -1/20 = -0.05$ dados en las Ecs. (A.5) y (A.6) del apéndice 1 respectivamente. Este hecho sugiere que SBMFA omite la renormalización de ϵ_d debido al escalón en la densidad de estados [Ec. (2.24)]. Este es otro defecto de la aproximación para valores pequeños de $|D_i^s|$ y podría ser una limitación a tener en cuenta en el caso de una superficie (111) de plata, para la cual el ancho de banda superficial presenta un escalón a solo 67 meV por debajo del nivel de Fermi. Sin embargo, considerando el ejemplo de un sistema compuesto con una impureza de Co sobre esta superficie, la relación $T_K/|D_i^s|$ está todavía ligeramente por abajo de 0.1 [29]. Para estos valores, la discrepancia entre los resultados obtenidos con SBMFA y NCA es de alrededor de un 10 %. Como veremos, el acuerdo entre estas aproximaciones tiende a ser menor a medida de que la relación Δ_s/Δ_b crece.

En la Fig. 2.9 se muestra el mismo estudio para una relación entre hibridaciones

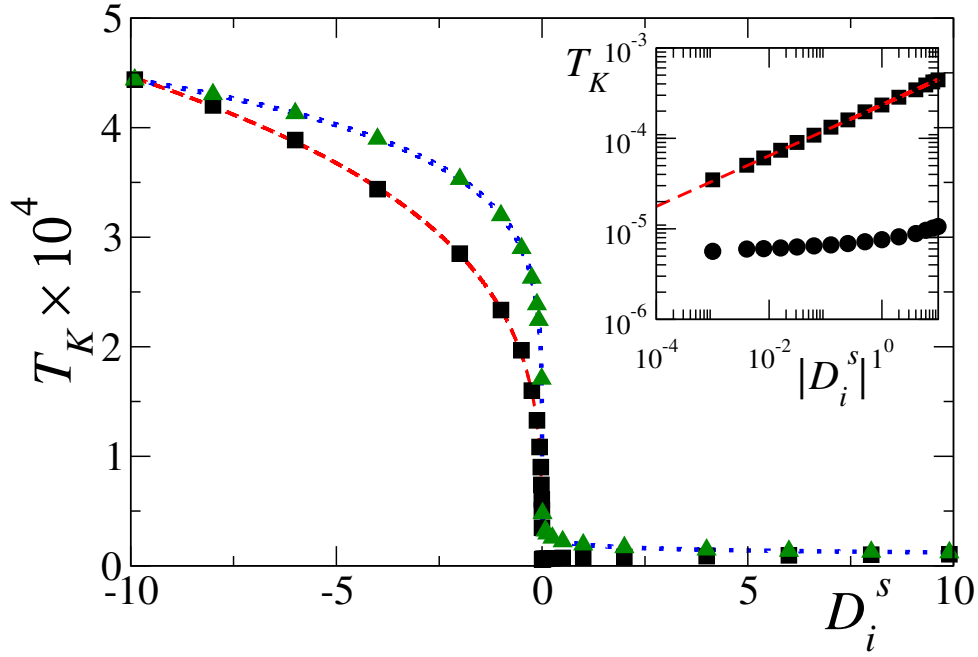


Figura 2.9: Igual que en la Fig. 2.8 para hibridaciones $\Delta_b = 0.5$ y $\Delta_s = 0.2$.

mayor, de $\Delta_s/\Delta_b = 2/5 = 0.4$. La primera diferencia que se observa respecto al caso anterior es que la T_K para valores del fondo de la banda grandes y negativos es alrededor de 50 veces más grande que lo que se obtiene para valores positivos, mientras que en el caso previo el factor es cercano a 2. Esto se debe a que la contribución relativa de la hibridación de los estados de superficie es superior respecto al caso anterior. Puesto que tanto los estados de superficie como los del volumen contribuyen al efecto Kondo para valores de D_i^s negativos y solo contribuyen los estados volumétricos para valores positivos de D_i^s , es razonable que se encuentren estas diferencias. Para D_i^s positivos, T_K crece ligeramente, igual que en el caso previo.

Realizando un ajuste con una ley de potencias para $D_i^s < -0.125$, el resultado de NCA da $\eta = 0.2772$. Nuevamente, el valor se corresponde con lo obtenido con PMS: $\eta = 2/7 = 0.2857$. Para $D_i^s = -D$, Ecs. (2.27) y Ec. (2.29) dan $A = 0.33$ y $T_K = 4.16 \times 10^{-3}$ mientras el valor calculado con NCA es 4.44×10^{-3} . Para $D_i^s = D$ los valores correspondientes son 9.8×10^{-6} y 1.06×10^{-5} para PMS y NCA respectivamente. De nuevo los valores de la NCA son cerca de un 8 % más grandes que el calculado con PMS.

Respecto a los resultados de SBMFA, el ajuste da un exponente de 0.142 para $D_i^s < -0.125$ y -0.199 para $D_i^s > 0$, muy cercano a $-\mu = -1/5$. Para comparar los resultados con SBMFA y NCA, los resultados de SBMFA se multiplicaron por 0.35, valor muy cercano a $A = 0.33$. Como antes, los resultados sugieren que SBMFA da un valor cercano al resultado de PMS a segundo orden en J , mientras que NCA parece capturar correcciones de mayor orden.

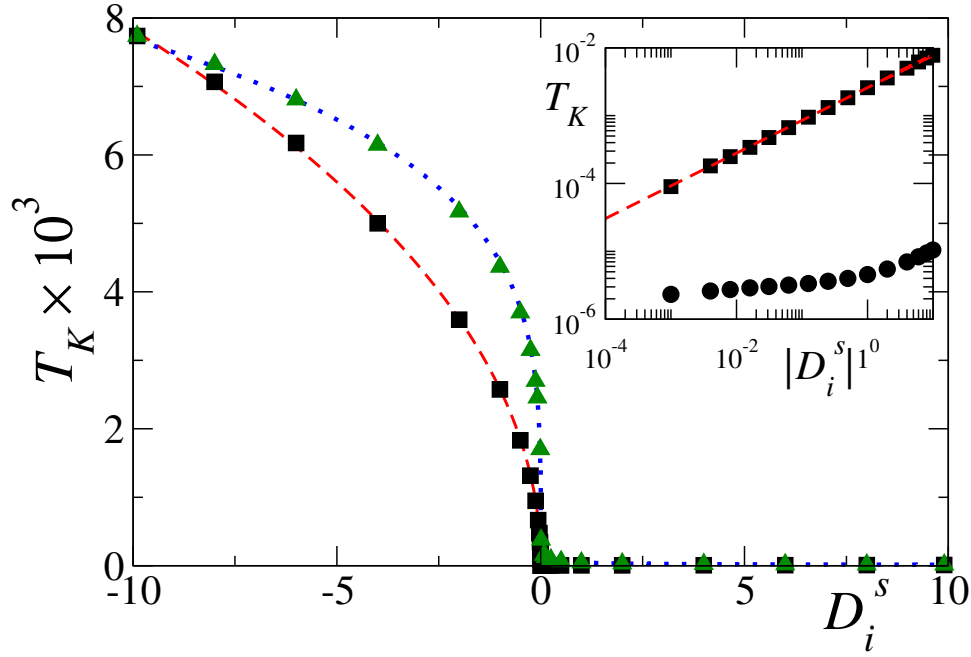


Figura 2.10: Lo mismo que en la Fig. 2.8 para $\Delta_b = 0.5$ y $\Delta_s = 0.5$.

El efecto Kondo de Co sobre Ag(111) (ver capítulo 3) constituye un límite a estudiar debido a la cercanía del fondo de la banda de superficie D_i^s al nivel de Fermi, lo que da lugar a una relación de $T_K/|D_i^s| = 0.1$. En este caso, NCA y PMS difieren en un factor de 3.16. Para las superficies de Cu(111) o Au(111) la relación $T_K/|D_i^s|$ es mucho menor y el PMS se ajusta al resultado de NCA.

En la Fig. 2.10 se expone el caso de $\Delta_s = \Delta_b$. Los comportamientos generales son similares a las figuras anteriores, con una diferencia notable en la T_K entre D_i^s negativos y positivos la cual alcanza los tres órdenes de magnitud. Esto es debido a que la contribución relativa de los electrones de superficie es superior. El exponente del ajuste de la NCA da $\eta = 0.482$ para $D_i^s < -0.01$ cerca del valor $1/2$ del PMS. En este caso, para $D_i^s = -D$, los resultados de PMS dan $A = 0.40$ y $T_K = 7.48 \times 10^{-3}$ mientras que NCA da un valor de 7.74×10^{-3} (3% más grande). Para $D_i^s = D$, el valor de PMS para la temperatura de Kondo es el mismo que el obtenido en el caso previo y el valor NCA es 1.05×10^{-5} (7% más grande).

Con un ajuste de los resultados de SBMFA para $|D_i^s| > 0.01$ se tiene un exponente de 0.239 y -0.496 , cerca al valor $1/4$ y $-1/2$ que corresponden a los exponentes de las Ecs. (A.5) y (A.6) del apéndice 1 respectivamente. Los resultados de SBMFA se multiplicaron por 0.412. Para ver la diferencia entre los resultados de NCA y SBMFA para D_i^s cerca del nivel de Fermi, se calculó la relación entre ambos cuando, para NCA, $T_K/|D_i^s| = 0.1$. En este caso, da un valor de 5.54 más grande en la figura, o 13.4 veces más grande teniendo en cuenta el factor multiplicativo de SBMFA.

En la Tabla 2.1 se resumen los resultados más relevantes para los casos desarrolla-

Tabla 2.1: Resumen de los resultados más relevantes de los tres casos estudiados: En la tercer y cuarta columna se presentan los resultados obtenidos para el exponente η utilizando la Ec. (2.30) y el valor correspondiente al ajuste de los resultados de NCA. En la quinta columna se compara la temperatura de Kondo que se obtiene de las Ecs. (2.27-2.29) de PMS con el valor calculado con NCA cuando $D_i^s = -D$. En la sexta columna se compara la temperatura de Kondo obtenida con NCA y SBMFA cuando $D_i^s = -D$. La séptima columna muestra el prefactor A dado en la Ec. (2.29) para compararlo con las columnas anteriores (ver texto).

Δ_s	Δ_b	η^{PMS}	η^{NCA}	T_K^{PMS}/T_K^{NCA}	T_K^{NCA}/T_K^{SBMFA}	A
0.1	1	0.091	0.090	0.938	0.45	0.42
0.2	0.5	0.286	0.277	0.951	0.35	0.33
0.5	0.5	0.5	0.482	0.963	0.41	0.40

dos arriba. En la quinta columna se comparan las temperaturas de Kondo obtenidas con NCA y las Ecs. (2.27) y (2.29) de PMS cuando $D_i^s = -D$ y $U \rightarrow \infty$. En la sexta columna se comparan las temperaturas de Kondo de NCA con SBMFA. Cabe señalar que, la relación T_K^{PMS}/T_K^{SBMFA} (que se obtiene multiplicando la quinta y sexta columna) equivale al factor A . Esto indica que SBMFA equivale al resultado de PMS a orden más bajo en los procesos de dispersión ($A = 1$).

Hasta aquí, los resultados son para una repulsión coulombiana infinita ($U \rightarrow \infty$) y una energía del nivel localizado ϵ_d finita, donde la ocupación de la impureza fluctúa entre 0 y 1, aunque está más cerca de 1 en el límite de Kondo. Otra opción es tomar el límite en el cual $\epsilon_d \rightarrow -\infty$ y $U \rightarrow +\infty$, dejando $\epsilon_d + U$ constante. Este caso corresponde a una impureza cuya ocupación fluctúa entre 1 y 2. Los exponentes esperados son los que se dan en la Ec. (2.31). La variación de la temperatura de Kondo es cualitativamente diferente que en los casos anteriores: según PMS, es de esperar que T_K sea constante para $D_i^s < 0$ y divergente para $D_i^s > 0$.

Para estudiar este caso con ambas aproximaciones, puede realizarse una transformación electrón-hueco simple, en donde se renombra la energía de la impureza ϵ_d por el nuevo término finito $-\epsilon_d - U$. Una vez hecho esto, se varía el tope de la banda de estados de superficie en lugar de modificar el fondo tanto en SBMFA como en NCA. Para recuperar nuevamente el formalismo de electrones, hay que realizar la transformación $\omega \rightarrow -\omega$.

Los resultados en la representación electrónica original para $\epsilon_d + U = 4$ y $\Delta_s/\Delta_b = 2/5$ se muestran en la Fig. 2.11. A diferencia de los casos anteriores, para D_i^s negativos, T_K dado por NCA crece con D_i^s alcanzando un valor cerca del 50% superior para $D_i^s = 0$. De acuerdo a la Ec. (2.31) uno esperaría un comportamiento constante para $D_i^s < 0$, de aquí resulta evidente la necesidad de un desarrollo a ordenes superiores en J para una descripción más completa de los resultados de NCA. Por otro lado, SBMFA predice un decrecimiento de T_K con D_i^s creciente, lo cual no es lo esperado. Para valores positivos de D_i^s un ajuste de los resultados obtenidos con NCA da un

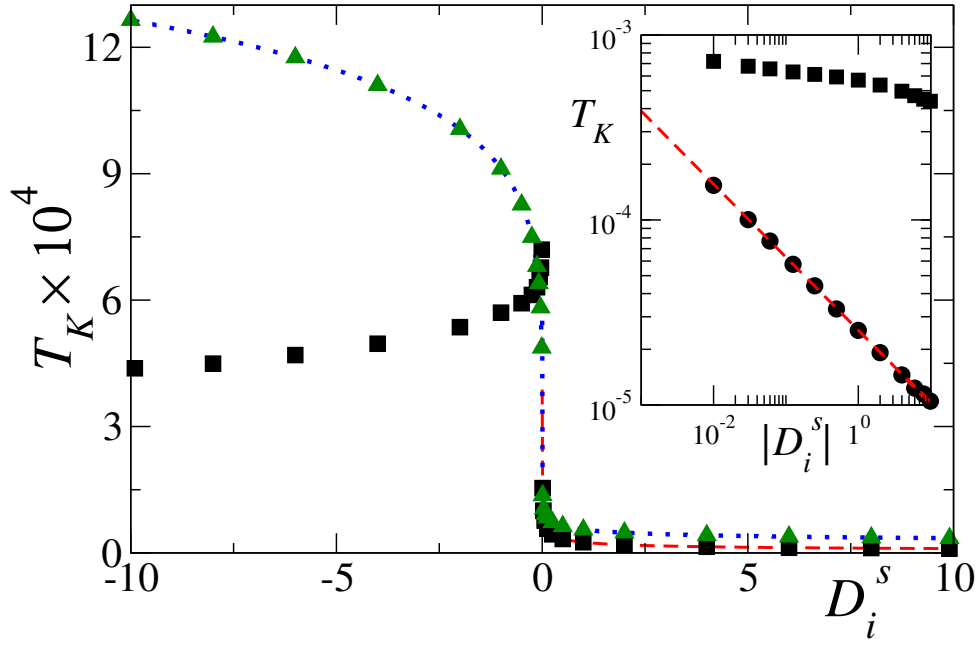


Figura 2.11: Lo mismo que en la Fig. 2.8 para en caso en donde $\epsilon_d \rightarrow -\infty$, $U \rightarrow \infty$ y $\epsilon_d + U = 4$. Las hibridaciones son $\Delta_b = 0.5$ y $\Delta_s = 0.2$.

exponente $\zeta = -0.395$, en buen acuerdo con $\zeta = -0.4$ dado en la Ec. (2.31). Del mismo modo, los resultados de SBMFA dan exponentes de 0.142 para D_i^s negativos y -0.200 para D_i^s positivos, nuevamente cercanos a los valores $\nu = 1/7$ y $-\mu = 1/5$ y diferentes a los obtenidos con NCA y PMS.

Densidad espectral obtenida con NCA

A continuación se muestran los resultados para la densidad espectral por espín de la impureza magnética, que viene dada por la Ec. (2.18). Debido a la estructura de la parte no interactuante de la autoenergía $\Sigma_{0\sigma}^s$ [ver Ec. (2.22)] es esperar alguna anomalía en $\rho_{d\sigma}(\omega)$ para $\omega \sim D_i^s$, sobre todo en los casos en donde la hibridación relativa de los electrones de la superficie es grande.

En la Fig 2.12 se muestra $\rho_{d\sigma}(\omega)$ calculada con NCA para $D_i^s = \pm 0.5$ y los parámetros de la Fig. 2.11. La principal diferencia con las densidades espectrales usuales calculadas con NCA se debe a que el escalón en la densidad de estados de conducción se transfiere a través de la hibridación a la densidad de estados de la impureza. Esto produce estructuras escalonadas o picos en la misma a una energía $\omega = D_i^s$ y se deben a procesos de interacción que involucran electrones del fondo de la banda de la superficie.

El pico de mayor ancho espectral cerca de $\omega = \epsilon_d$ es el pico de transferencia de carga. Como para $\omega \sim \epsilon_d$ no hay densidad de estados de superficie, el ancho total a altura mitad que se tiene para este pico es $\sim 4\Delta_b = 2$ (este factor respecto del no interactuante se debe a efectos de la interacción coulombiana [30, 31]). Además, el pico

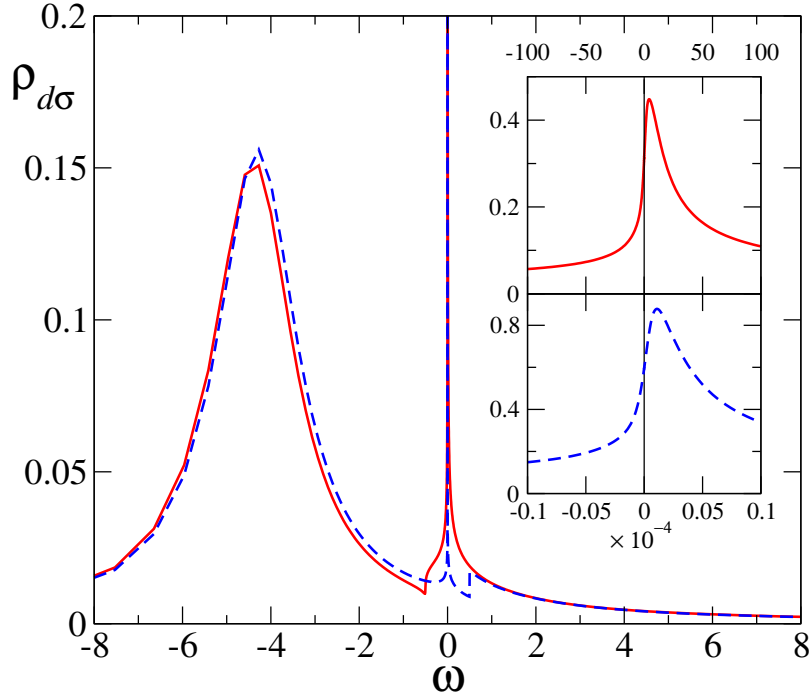


Figura 2.12: Densidad de estados espectral calculada con NCA para $\epsilon_d = -4$, $\Delta_b = \Delta_s = 0.5$ y dos valores de D_i^s , línea continua: $D_i^s = -0.5$, línea discontinua: $D_i^s = 0.5$. En el recuadro muestra detalles del pico de Kondo cerca de $\omega = 0$.

no cambia sustantivamente cuando el fondo de la banda D_i^s cruza el nivel de Fermi debido a la dependencia logarítmica con este parámetro [ver Ec. (2.24)].

Por el contrario, el pico de Kondo cambia drásticamente. En ausencia de estados de superficie, para $D_i^s = 0.5$, el ancho del mismo es cerca de tres órdenes de magnitud más pequeño que el que se tiene para $D_i^s = -0.5$. Según la regla de suma de Friedel, la densidad espectral por espín en el nivel de Fermi tiene la forma [7]

$$\rho_{d\sigma}(0) = \frac{\sin^2(\pi\delta(0))}{\pi\Delta_\sigma(0)}, \quad (2.32)$$

en donde, para el caso en donde la densidad de estados de conducción depende de la energía (en este caso, la correspondiente a los estados superficiales), $\delta(0)$ depende de la autoenergía de la forma

$$\delta(0) = \langle d_\sigma^\dagger d_\sigma \rangle + \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^0 d\omega G_{d\sigma}(\omega + i\epsilon) \frac{\partial \Sigma_{0\sigma}^s(\omega + i\epsilon)}{\partial \omega}. \quad (2.33)$$

Para el caso de una banda de conducción plana y simétrica, $\partial \Sigma_{0\sigma}^c / \partial \omega = 0$ y la integral de la Ec. (2.33) puede despreciarse. Sin embargo, la presencia de un escalón en la densidad de estados de conducción hace que este término no se anule. No obstante, es de esperar que la influencia de este término no tenga una relevancia sustancial excepto cuando D_i^s esté muy cerca del nivel de Fermi.

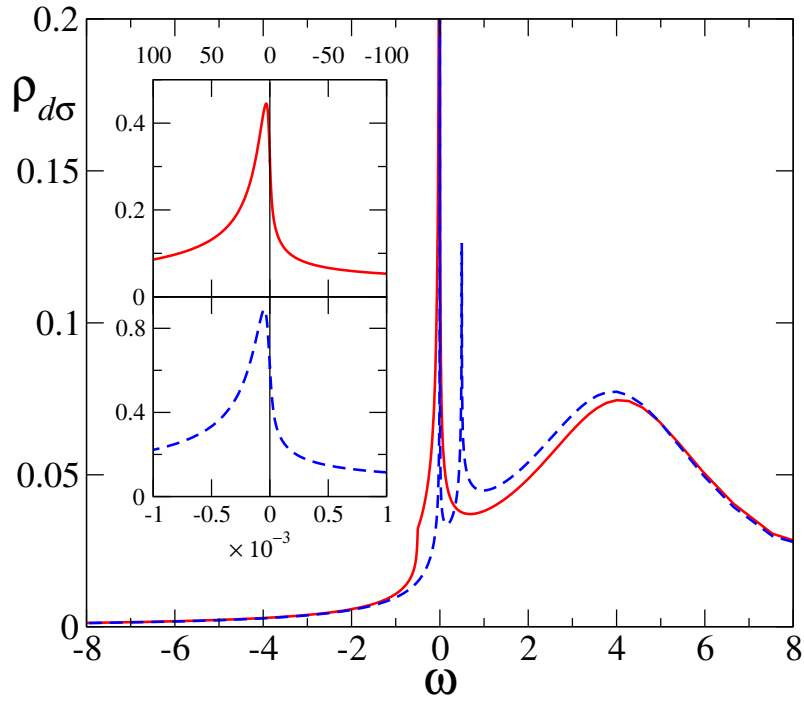


Figura 2.13: Lo mismo que en la Fig. 2.12 para $\epsilon_d + U = 4$

Los resultados de NCA para ambos valores de D_i^s dan una ocupación de $0.47 < n_{d\sigma} < 0.5$, por lo que según la ecuación anterior $\rho_{d\sigma}(0)$ da $1/[\pi(\Delta_b + \Delta_s)] \approx 0.318$ para $D_i^s < 0$ y $1/(\pi\Delta_b) \approx 0.637$ para $D_i^s > 0$. Los valores obtenidos con NCA dan 0.315 y 0.614. Estas desviaciones son una limitación conocida de la aproximación [8].

La Fig. 2.13 muestra la densidad espectral en el caso en donde la energía del nivel localizado es $\epsilon_d \rightarrow \infty$, la repulsión coulombiana $U \rightarrow \infty$ y $\epsilon_d + U = 4$ calculado con NCA usando la misma transformación electrón-hueco explicada arriba. En este caso, el pico de transferencia de carga se localiza a mayor energía que el nivel de Fermi y su ancho es cercano a $4(\Delta_s + \Delta_b)$, más ancho que en el caso anterior debido a la contribución de los estados de superficie.

En este caso, las temperaturas de Kondo que se observan son superiores. Teniendo en cuenta la transformación electrón hueco, esto se debe a que el corrimiento dado en la ecuación (2.24) ahora “empuja” el nivel efectivo d hacia el nivel de Fermi, lo que incrementa el término de intercambio J de la Ec. (2.26). También se observan estructuras en $\omega \sim D_i^s$, mucho más pronunciadas que en el caso anterior. Respecto a la magnitud de la densidad espectral en el nivel de Fermi, se obtiene $\rho_{d\sigma}(0) = 0.315$ para $D_i^s < 0$ y 0.597 para $D_i^s > 0$, valores cercanos a lo esperado por la regla de suma de Friedel.

2.2.4. Conclusiones y comentarios

- En esta sección se ha demostrado que la variación de la temperatura de Kondo con el fondo de la banda de conducción puede describirse mediante una ley de potencias del tipo $T_K \simeq |D_i^s - \epsilon_F|^\eta$ para $D_i^s - \epsilon_F < 0$ y $T_K \simeq (D_i^s - \epsilon_F)^\zeta$ para $D_i^s - \epsilon_F > 0$. Esta correspondencia se probó con NCA para el caso en donde ϵ_d es finito ($\epsilon_d + U \rightarrow \infty$) y el caso en donde $\epsilon_d + U$ es finito ($\epsilon_d \rightarrow -\infty$). Los exponentes están relacionadas con la magnitud de las hibridaciones de los electrones de la superficie y el volumen con la impureza magnética según las ecuaciones (2.30) y (2.31). Este comportamiento deja de ser válido cuando $|D_i^s| \sim T_K$ debido las aproximaciones realizadas para los resultados analíticos del PMS.
- Por simplicidad, se han supuesto hibridaciones constantes en su dependencia en la energía. En realidad, basta con que las mismas no tengan fluctuaciones considerables en el entorno energético de magnitud $2|D_i^s|$ alrededor del nivel de Fermi. Por otro lado, algunos cálculos sugieren una hibridación bastante constante en un rango de 1 eV en las cercanías del nivel de Fermi [32].
- Para $|D_i^s - \epsilon_F| < \Delta_s + \Delta_b$ y $\Delta_s \gtrsim \Delta_b$, la densidad espectral de la impureza magnética muestra escalones o picos en $\omega \sim D_i^s$. Es de esperar que para parámetros distintos esto se repita, con una mayor intensidad en los mismos para hibridaciones relativas para los estados de superficie superiores.
- Se obtiene un excelente acuerdo entre los resultados de PMS a orden más bajo en la aproximación y NCA. Teniendo en cuenta el éxito de la NCA en distintos problemas, esto es un indicio de que se consigue un resultado correcto para PMS en cuanto a la dependencia de la temperatura de Kondo con los parámetros del modelo. Sin embargo, para reproducir el valor de T_K , es necesario considerar ordenes superiores en la aproximación.
- SBMFA da exponentes erróneos para la dependencia de T_K con el fondo de la banda. Para $D = D_i^s$, la magnitud de T_K se corrige con un factor equivalente al coeficiente A del escaleo hasta un orden J^3 [Ec. (A.7)]. A pesar de estas discrepancias, se tiene el orden de magnitud correcto cuando $|D_s - \epsilon_F|$ no es muy chico.
- Se realizaron cálculos con el grupo de renormalización numérico (NRG). Los resultados se muestran en la Fig. 2.14. A medida que el parámetro de renormalización Λ se hace más pequeño [33, 34], la curva tiende a lo que se obtiene con NCA. Sin embargo, en general el NRG muestra dificultades en representar el escalón a energías finitas debido a la discretización logarítmica que realiza el algoritmo (incluso realizando promediado en z). Para corregir esto se requiere una gran

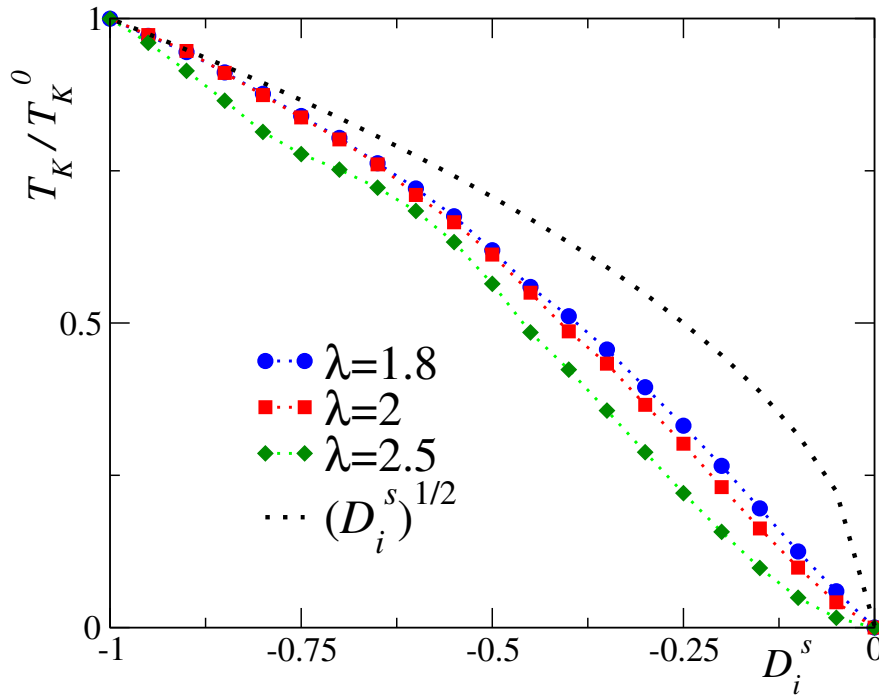


Figura 2.14: Temperatura de Kondo en función del fondo de la banda calculada con NRG para varios valores de λ para el caso $\Delta_s = \Delta_b$.

precisión, por lo que resulta menos costoso utilizar las aproximaciones expuestas en la presente sección.

- La forma escalonada de la densidad de estados de conducción constituye otra aproximación. Por ejemplo, en los experimentos realizados sobre Ag(111) o Cu(111) no se observa un escalón recto en los estados de conducción, sino que muestra un comportamiento más suave [12]. Se puede estimar el efecto de esto en la temperatura de Kondo. Particularmente, para un incremento lineal entre $D_i^s - \delta$ y $D_i^s + \delta$ con $\delta > 0$ cuando $D_i^s < 0$. A orden lineal en el desarrollo en serie de $\delta/|D_s - \epsilon_F|$, el resultado para la temperatura de Kondo respecto al caso estudiado en esta sección es

$$T_K(\delta) = T_K(0) \left[1 + \frac{\Delta_s}{4(\Delta_s + \Delta_b)} \frac{\delta}{|D_i^s - \epsilon_F|} \right].$$

Por lo tanto, la corrección inducida por una caída lineal del escalón en la densidad de estados es pequeña excepto cuando D_i^s está cerca del nivel de Fermi.

- En este capítulo se ha supuesto un orbital magnético no degenerado que se hibridiza con los estados de conducción con la misma simetría (por ejemplo, un estado localizado $d_{3z^2-r^2}$ que se hibridiza con estados s y p_z del volumen y la superficie), por lo que se puede describir el sistema con el modelo de Anderson

con simetría $SU(2)$. En otros casos, por ejemplo el de un sistema compuesto por una impureza de cobalto sobre una superficie (111) de plata (que se desarrolla en el capítulo 3) o el caso de la resonancia a bajas energías producida en una molécula de hierro(II) ftalocianina (FePc) absorbida en una superficie (111) de oro (que se estudia en el capítulo 4), la degeneración del nivel de la impureza requiere describir el sistema mediante un modelo efectivo con simetría $SU(4)$. Los resultados de esta sección pueden extenderse fácilmente para este caso. En particular, las ecuaciones del PMS para una simetría $SU(N)$ se presentan en el apéndice A.

- La posibilidad de modificar experimentalmente el fondo de la banda [25, 26] cuando se coloca una impureza magnética sobre ella hace que las ecuaciones obtenidas con PMS sean de gran relevancia para determinar la magnitud de las hibridaciones Δ_b y Δ_s , que son parámetros *a priori* desconocidos en este tipo de experimentos.

Capítulo 3

El efecto Kondo en Co sobre Ag(111)

3.1. Introducción

Puesto que la mayoría de las mediciones de impurezas Kondo se realizan en superficies (111) de metales nobles en donde coexisten estados superficiales y volumétricos, surge la pregunta de cuan importante es la contribución de ellos en este fenómeno. Al día de hoy esta cuestión no se encuentra clarificada dado que las conclusiones que surgen de los distintos enfoques técnicos son contradictorias. Ya se ha mencionado en la presente tesis que los electrones de los estados volumétricos decaen mucho más rápido en el cristal que los correspondientes a la superficie. Esto ha generado la recurrente práctica de estudiar la aparición de la resonancia en función de la distancia lateral entre la punta y la impureza [14, 18, 35, 36].

Henzl y Morgenstern utilizaron estos conceptos en un sistema Co/Ag(111) [35] para estudiar el rol de los estados de superficie en el efecto Kondo. A través de la generación de bordes escalonados de Ag(111) puede conseguirse que el comienzo de la banda de superficie de Ag se mueva por encima del nivel de Fermi y, de esta manera, anular intencionalmente la contribución de los estados superficiales en las proximidades del mismo [37]. En este caso, la antiresonancia obtenida puede observarse cuando la distancia entre la punta del STM y el Co es $\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i \lesssim 0.5$ nm, mientras que, cuando los estados superficiales sí contribuyen, este valor aumenta a 1.5 nm. Esto constituye un fuerte indicio de que los estados superficiales tienen relevancia en el efecto Kondo.

Limot *et al.* estudiaron la temperatura de Kondo T_K y también analizaron lo que ocurre en superficies (111) de Cu y Ag y concluyeron que el aporte de los estados de superficie a este fenómeno es despreciable [12]. Además, estudios de sistemas compuestos por una impureza de Co sobre monocapas de Ag colocadas sobre metales nobles muestran una dependencia débil del ancho de la resonancia con el peso re-

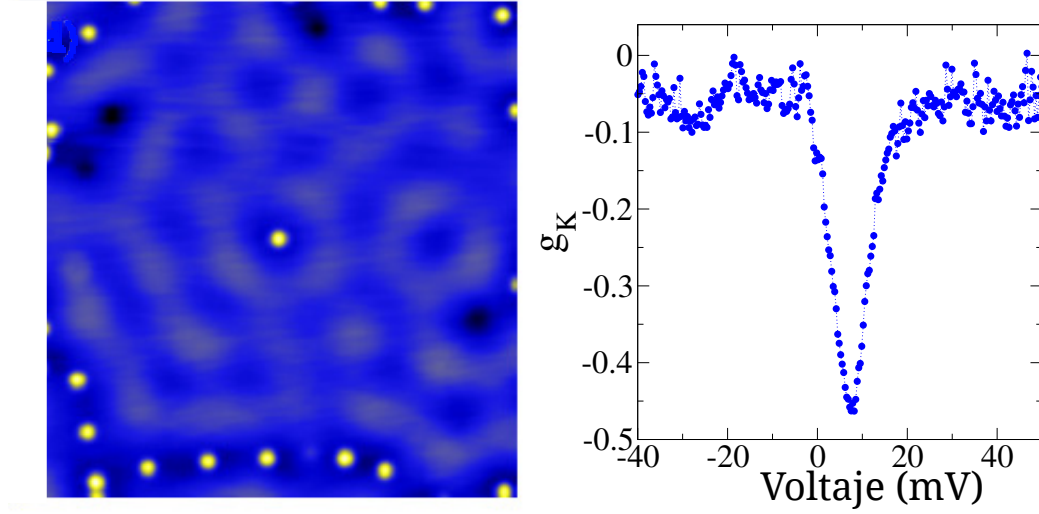


Figura 3.1: Izquierda: imagen STM del sistema estudiado. Los puntos amarillos corresponden a los átomos de Co colocados sobre la superficie de Ag(111). Derecha: conductancia diferencial experimental en función del voltaje en donde se observa la antiresonancia Kondo.

lativo de los estados superficiales [38]. Sin embargo, las oscilaciones de la forma de la resonancia en función de la distancia $|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_i|$ del orden la longitud de onda de Fermi de los electrones volumétricos que fueron predichas por Plihal y Gadzuk [14] no han sido observadas experimentalmente. Por otro lado, el experimento de los “espejismos” cuánticos de la resonancia Kondo en un corral elíptico prueba que sin lugar a dudas existe una contribución de los estados superficiales no nula en la T_K [17], además de servir de base para determinar que la contribución de los mismos en relación a los estados de volumen es de al menos 1/10 [10].

La pregunta sobre el rol de los estados superficiales sigue siendo un interrogante aún en estos días. En particular, la conjetura de que los mismos no son marginales han llevado a la reciente aparición de algunos estudios en sistemas similares a los que se presentan en este capítulo [39, 40]. Li *et al.* muestran que la dI/dV de la Ag(111) oscila con la misma longitud característica que el ancho de la resonancia en las cercanías de bordes escalonados, resonadores cuánticos circulares y otro átomo de Co [40]. Sin embargo, este estudio no posibilita ponderar correctamente la proporción de los estados que influyen.

En este capítulo se presenta un modelo que permite cuantificar el rol de los estados superficiales en el efecto Kondo presente en Co/Ag(111). A través de la generación de superficies de trabajo que presentan fluctuaciones en la densidad de estados debido a la presencia de átomos de Co (ver Fig. 3.1), es posible caracterizar experimentalmente los comportamientos principales de la resonancia Kondo variando un sólo parámetro: la densidad local de estados superficiales ρ_s .

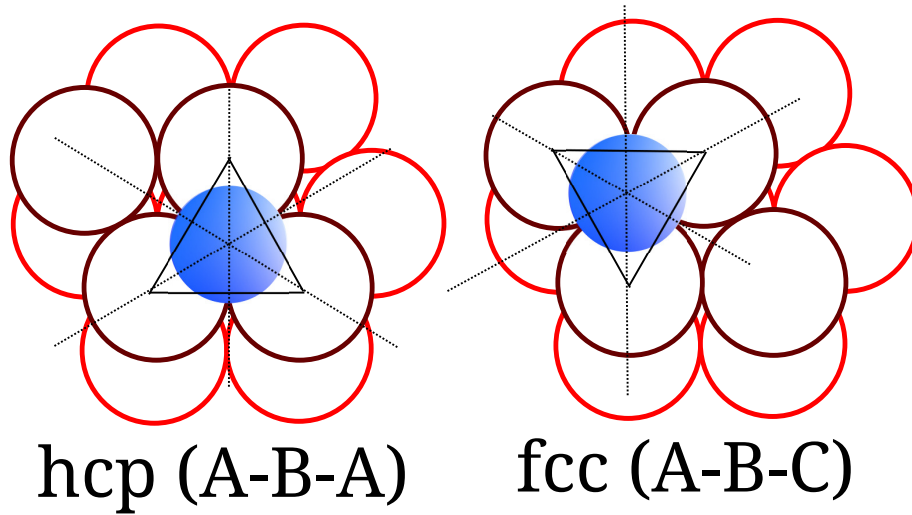


Figura 3.2: Esquema del apilamiento de la primera y segunda capa de Ag(111) (círculos rojos) y los posibles sitios en donde se puede posicionar el átomo de Co (esfera azul). Izquierda: formando un apilamiento tipo hcp. Derecha: formando un apilamiento tipo fcc.

Mediante un análisis de la simetría del problema, se identifica que el sistema puede describirse en base a un hamiltoniano de Anderson $SU(4)$, lo cual es consistente con el ancho de las resonancias observadas experimentalmente, a diferencia del hamiltoniano de Anderson $SU(2)$ que se utiliza en otros trabajos [40]. El problema se resuelve con las aproximaciones “noncrossing” y “poor man’s scaling” utilizando algunos de los conceptos desarrollados en el capítulo 2. Estos métodos permiten calcular la variación del ancho de la resonancia con la LDOS, obteniendo un buen acuerdo con los experimentos. El ajuste de los experimentos permiten calcular la relación Δ_s^0/Δ_b , donde Δ_s^0 es el término de hibridación correspondiente a la superficie de Ag(111) limpia. De aquí se encuentra que la contribución de los estados superficiales en el efecto Kondo no es despreciable. Además, se demuestra que la variación de T_K con la densidad local de estados (LDOS) viene fuertemente influenciada por la posición del fondo de la banda de superficie, que para la plata está en $D_i^s = -67$ meV respecto al nivel de Fermi.

3.2. Análisis de la simetría

Para caracterizar correctamente los resultados experimentales, en esta sección se analiza la simetría del sistema. El átomo de Co colocado sobre la Ag(111) puede ocupar dos sitios no equivalentes: uno justo encima de un átomo de Ag de la segunda capa (formando un apilamiento tipo hcp) y otro en donde no lo hay (formando un apilamiento tipo fcc) (ver Fig. 3.2). En ambos casos el grupo de simetría puntual bajo el cual transforma el sistema es el C_{3v} , el cual se compone de rotaciones de ángulo $2\pi/3$

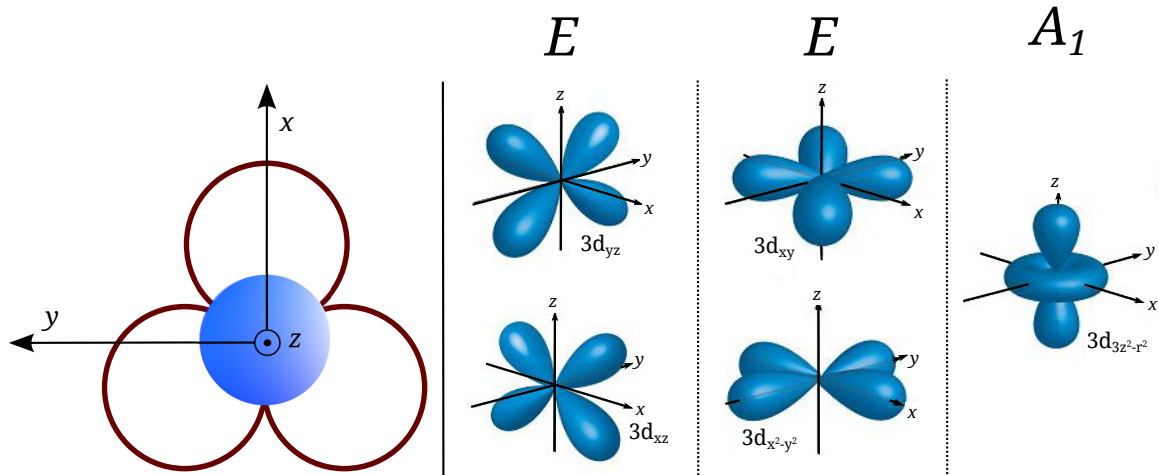


Figura 3.3: Izquierda: Elección del coordenadas en donde el eje z es perpendicular a la superficie y el plano xz pasa por el átomo de Co y uno de los átomos de Ag más próximos. Derecha: Distribución espacial de los orbitales $3d$ del Co y las representaciones irreducibles bajo las cuales transforman.

alrededor del eje perpendicular a la superficie más reflexiones respecto a los planos representados por las líneas punteadas de la Fig. 3.2. Este grupo tiene tres representaciones irreducibles (*irreps*): A_1 y A_2 de dimensión uno y la representación bidimensional E . Si nos olvidamos del espín σ por el momento, los orbitales $3d$ del Co se dividen en un singlete que transforma como A_1 y dos dobletes que transforman como E . Un esquema de ello se presenta en la parte izquierda de la Fig. 3.4.

Si se eligen los ejes de coordenadas de tal manera que z es perpendicular a la superficie y un átomo de Ag más cercano a la impureza de Co se encuentra en el plano xz , el orbital $3d$ con simetría $3z^2 - r^2$ transforma como la *irrep* A_1 , xz e yz transforman como la *irrep* E , al igual que los que tienen simetría $x^2 - y^2$ y $-xy$. La elección de los ejes y la distribución espacial de estos orbitales con su correspondiente *irrep* se muestra en la Fig. 3.3. Cualquier hamiltoniano que respete el grupo de simetría puntual (sin una simetría adicional) va a mezclar los dos dobletes E , dando lugar a estados *bonding* y *antibonding*. En particular, los estados E *antibonding* tienen la forma

$$\begin{aligned} |e_1\rangle &= \alpha |xz\rangle + \beta |(x^2 - y^2)/2\rangle, \\ |e_2\rangle &= \alpha |yz\rangle - \beta |xy\rangle. \end{aligned} \quad (3.1)$$

La presencia de otros átomos de Co adicionales en las cercanías rompen la simetría C_{3v} , pero se considera que el efecto de ellos es pequeño si se encuentran suficientemente lejos del Co que se estudia.

La repulsión coulombiana interorbital de los orbitales $3d$ imposibilita la adición de

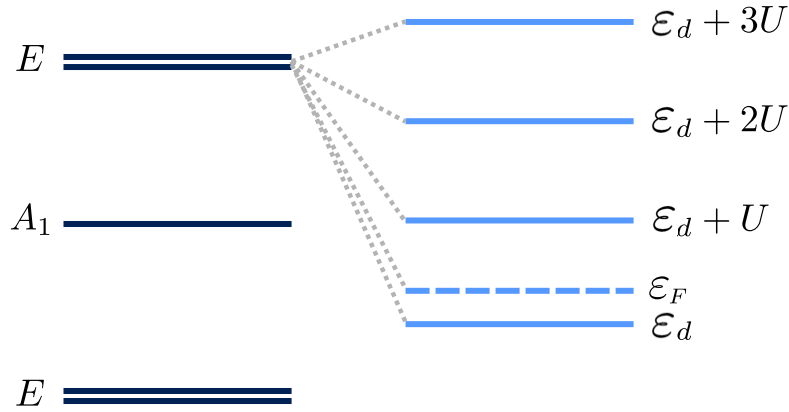


Figura 3.4: Izquierda: esquema de la ruptura de niveles de los orbitales $3d$ de una partícula bajo el grupo de simetría puntual C_{3v} . Derecha: esquema de la ruptura de los cuatro estados *antibonding* de simetría E debido a la repulsión coulombiana U . El nivel de Fermi ϵ_F se encuentra en la posición para la cual la antiresonancia Fano se describe correctamente.

agregar un segundo electrón en el mismo orbital. Es decir, si ϵ_d es la energía necesaria para agregar el primer electrón con espín σ en uno de los orbitales *antibonding* E , ésta no depende del espín σ ni del orbital *antibonding* considerado (e_1 o e_2). Sin embargo, la energía extra que se necesita para agregar el segundo electrón es la repulsión coulombiana intraorbital o interorbital respectivamente (que vamos a considerar que tienen un valor U idéntico). Igualmente, la energía necesaria para agregar un tercer o un cuarto electrón es ϵ_d más la repulsión coulombiana entre los electrones que se tengan. Esto viene representado en la parte derecha de la Fig. 3.4. La distribución de estos niveles es altamente compleja dado que se tienen términos de intercambio y términos de *hopping* de a pares, pero esto no es necesario para el análisis. Si por caso consideramos que el estado fundamental tiene una ocupación de 2 electrones en el *antibonding* E , debido a la regla de Hund el mismo será un triplete. En cambio, para una ocupación 3 en estos estados, el estado fundamental es degenerado y se constituye por dos dobletes de espín con un hueco repartido entre e_1 y e_2 . Una distribución equivalente se da para el estado E *bonding* y el estado A_1 , los cuales están completamente ocupados en el átomo de Co neutro.

Aunque el análisis de la simetría local del sistema no puede determinar el orden de los niveles, los resultados experimentales dan información que ayuda a postular las posibilidades que se tienen. En las mediciones de la conductancia diferencial que se presentan a continuación (al igual que en trabajos similares [40]), la posición de la antiresonancia Fano ω_K es del orden de la temperatura de Kondo T_K . Esto apunta a un sistema Kondo con simetría $SU(4)$ con una ocupación cercana a 1. Esto es consistente con una configuración electrónica $3d^7$ que se encuentra en un Co aislado, con 4 electrones ocupando el orbital E *bonding*, 2 en el orbital A_1 y el electrón restante en

un orbital E *antibonding*. Esta imagen es la que viene esquematizada en la Fig. 3.4.

Las otras posibilidades pueden descartarse. Por ejemplo, consideremos también una configuración electrónica con 7 electrones pero en donde el nivel de más alta energía sea el singlete A_1 . En este caso, este nivel está desocupado o, lo que es lo mismo, ocupado por dos huecos. El hueco restante se encontraría en el orbital E *antibonding*. Esto llevaría, mediante una transformación electrón-hueco la cual es equivalente a evaluar la conductancia teórica con un voltaje de signo contrario, a una resonancia por debajo del nivel de Fermi. Un ejemplo de esta transformación se presenta en el capítulo 4. Como resultados experimentales muestran una antiresonancia por encima de ϵ_F (parte derecha de la Fig. 3.1), ésta no es una distribución de niveles posible.

Cálculos de estructura electrónica realizados con *Local density approximation* (LDA) muestran que la configuración del Co absorbido puede ser $3d^8$ [41]. Si suponemos que esto es así, uno tiene dos posibilidades: 1) si los dos huecos se encuentran en el orbital E se obtendría una resonancia centrada en el nivel de Fermi [42], lo cual no es nuestro caso porque, como veremos $\omega_K \simeq 7$ meV o 2) un hueco en el estado E y otro hueco en el estado A_1 . Este ultimo caso se corresponde con una molécula de hierro-ftalocianina sobre una superficie (111) de Au, la cual se estudia en el siguiente capítulo y muestra un comportamiento radicalmente diferente al observado en este sistema. Por último, las combinaciones de huecos repartidos entre los orbitales *bonding* y *antibonding* son muy poco probables en este caso.

Es un hecho entonces que el estado fundamental está degenerado y son necesarios dos canales de hibridación para describir el sistema. De esta manera, se descarta la utilización del hamiltoniano de Anderson $SU(2)$ o el modelo de Kondo común. En este caso uno tiene, en principio, un modelo $SU(2) \times SU(2)$ para el espín σ del electrón y el orbital e_i . Además, al no haber más de una partícula, no interesan otras interacciones (de intercambio, *hopping*, etc). Es por ello que el hamiltoniano que describe correctamente el sistema es $SU(4)$. En las aproximaciones utilizadas para resolver el hamiltoniano, se propone que las repulsiones coulombianas son lo suficientemente grandes para tomar $U \rightarrow \infty$, por lo que esta suposición resulta razonable.

3.3. Modelo y formalismo

En esta sección se presentan y recuerdan las relaciones obtenidas en el capítulo 1 para el presente sistema. Una vez establecido que el sistema viene descrito por el modelo con simetría $SU(4)$, a continuación se presenta el hamiltoniano de Anderson $SU(4)$ [presentado en la Ec. (1.17)] separando las contribuciones de las interacciones con los estados superficiales y volumétricos:

$$\begin{aligned}
H &= H_{imp} + H_c + H_{hib}, \\
H_c &= \sum_{\mathbf{k}m} \epsilon_{\mathbf{k}}^s s_{\mathbf{k}m}^\dagger s_{\mathbf{k}m} + \sum_{\mathbf{k}m} \epsilon_{\mathbf{k}}^b b_{\mathbf{k}m}^\dagger b_{\mathbf{k}m}, \\
H_{imp} &= \epsilon_d \sum_m d_m^\dagger d_m + \sum_{m' \neq m} U d_m^\dagger d_m d_{m'}^\dagger d_{m'}, \\
H_{hib} &= \sum_{\mathbf{k}m} \left(V_{\mathbf{k}}^s d_m^\dagger s_{\mathbf{k}m} + \text{H.c.} \right) + \sum_{\mathbf{k}m} \left(V_{\mathbf{k}}^b d_m^\dagger b_{\mathbf{k}m} + \text{H.c.} \right), \tag{3.2}
\end{aligned}$$

donde d_m^\dagger crea un electrón en la impureza con $m = (\sigma, i)$, donde σ es el espín e i denota el orbital $|e_i\rangle$ de la Ec. (3.1). Las mismas consideraciones de simetría se hacen para los electrones de conducción $s_{\mathbf{k}m}^\dagger$ y $b_{\mathbf{k}m}^\dagger$ del baño. Las suposiciones son las mismas que las mencionadas en el capítulo anterior: una densidad constante de estados volumétricos ρ_b extendida desde $-D$ hasta D , una densidad constante para la superficie que va desde $D_i^s = -67$ meV hasta D e hibridaciones constantes en energía ($V_{\mathbf{k}}^s = V_s$, $V_{\mathbf{k}}^b = V_b$). También se definen los acoplamientos $\Delta_s = \pi \rho_s V_s^2$ y $\Delta_b = \pi \rho_b V_b^2$ entre la impureza y con la superficie y el volumen respectivamente.

Este modelo se resuelve usando las aproximaciones “noncrossing” y “poor man’s scaling” restringidas naturalmente al caso de una repulsión coulombiana infinita ($U \rightarrow \infty$) y generalizándolas para el caso de una simetría $SU(4)$. Como ya se ha mostrado, estas aproximaciones reproducen correctamente la dependencia de T_K con los parámetros del modelo de Anderson.

La teoría para la conductancia diferencial dI/dV se ha desarrollado en la Sección 1.3. En este caso se supone que la punta del STM se coloca sobre la impureza de Co ($\mathbf{r}_t = \mathbf{r}_i$), con lo que la Ec. (1.37) se simplifica a

$$\begin{aligned}
G_h(\omega) &= G_s^0(\omega) + p_1^2 G_b^0(\omega) + \Delta G_h(\omega), \\
\Delta G_h(\omega) &= F(\omega)^2 G_d(\omega), \\
F(\omega) &= V_s G_s^0(\omega) + p_1 V_b G_b^0(\omega) + p_2, \tag{3.3}
\end{aligned}$$

con $p_2 \equiv p_2(0)$ y

$$\begin{aligned}
G_b^0(\omega) &= -i\pi\rho_b, \\
G_s^0(\omega) &= \rho_s \left[\log \left| \frac{\omega - D_i^s}{\omega - D} \right| - i\pi\theta(-D_i^s + \omega) \right]. \tag{3.4}
\end{aligned}$$

3.4. Resultados experimentales

En esta sección se presentan detalles acerca del procedimiento experimental y los resultados obtenidos para la temperatura de Kondo en función de la LDOS realizados por la Dra. M. Moro-Lagares y el Dr. D. Serrate en el *Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón (Zaragoza, España)*, al igual que los resultados experimentales presentados en el capítulo 2. Los átomos de Co se depositan sobre la superficie de Ag(111) a una temperatura de trabajo de $T = 4.7$ K. Posteriormente, esta temperatura es disminuida a $T = 1.1$ K para corroborar que es una buena temperatura de trabajo, al resultar que las características espectrales observadas son las mismas. El STM se utilizó tanto para: a) calcular la dI/dV sobre el átomo de Co con el objetivo de obtener la resolución en energía $\tilde{G}_K(\mathbf{r}, \omega)$ [proporcional a la parte imaginaria de la función de Green dada por las Ecs. (3.3) y (3.4)], b) poder realizar un mapeo superficial de la $dI/dV(x, y)$ en el nivel de Fermi y así medir la conductancia espacialmente resuelta $G(\mathbf{r})$ del área de trabajo de Ag(111) y c) mover el átomo de Co a través de una manipulación lateral. Para detalles específicos respecto al método implementado se recomienda la lectura del trabajo original [43].

La descripción de la antiresonancia se realiza con la relación $\tilde{G}_K(\mathbf{r}, \omega) = \mathcal{G}(\mathbf{r}, \omega) g_K(\mathbf{r}, \omega)$, donde $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \omega)$ es la convolución que modifica la forma del espectro debido a la densidad de estados de la impureza y la densidad de estados de la punta cuando no hay efecto Kondo (que absorbe el efecto del “background” observado en estos experimentos) y $g_K(\mathbf{r}, \omega)$ contiene una función de Fano generalizada que tiene la forma

$$g_K(\mathbf{r}, \omega) = [1 - A_K(\mathbf{r})] + A_K(\mathbf{r})F(\omega, q). \quad (3.5)$$

donde $A_K(\mathbf{r})$ es la amplitud de la resonancia cuando el átomo se sitúa a una posición \mathbf{r} y $F(\omega, q)$ es la función de Fano dada en la Ec. (1.20) [44].

Para determinar la correlación de T_K con las propiedades electrónicas del sustrato, se llevan a cabo tres procedimientos distintos:

1. *Realización de histogramas de los parámetros de Fano sobre un conjunto de diferentes átomos de Co*

Se analiza $\tilde{G}_K(\mathbf{r}, \omega)$ para 40 átomos de Co como se muestra en la Fig 3.5. Los histogramas elaborados se muestran en la Fig. 3.5 c). Las temperaturas de Kondo resultantes abarcan un rango de $28\text{K} < T_K < 95\text{K}$, siendo $\langle T_K \rangle = 52.1 \pm 9.4$ K el valor más probable obtenido con una distribución gaussiana [línea discontinua en la Fig. 3.5 d). Tanto para la amplitud de la resonancia $A_K(\mathbf{r})$ como para el factor de asimetría q el valor más frecuente es 0.2. Del ajuste de la antiresonancia Fig. 3.5 b) se obtiene una $T_K = 56.1 \pm 0.9$ K, $q = 0$, y $\omega_K = 7.39 \pm 0.004$ meV

Los diferentes valores obtenidos para estos parámetros indican que la T_K del

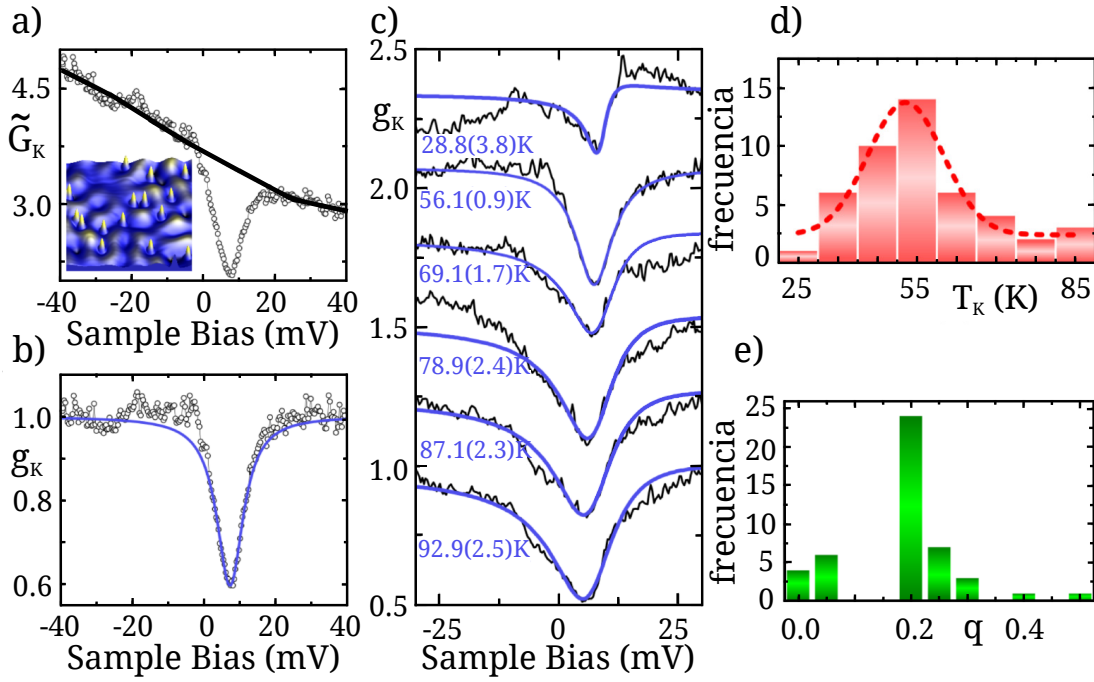


Figura 3.5: a) Conductancia diferencial dI/dV en bruto [$\tilde{G}_K(V)$, círculos abiertos] y la estimación del *background* [$G(V)$, línea sólida]. b) Ajuste con la Ec. (3.5). c) Variación de la resonancia Kondo para un conjunto de átomos de Co con su correspondiente ajuste y valor de T_K . d) y e) Histograma para T_K y q respectivamente.

sistema Co sobre Ag(111) es sensible a la magnitud de la densidad de estados superficiales $\rho_s(\mathbf{r})$. Como se muestra en el capítulo 2, el escalón en la densidad de estados en -67 meV para la Ag(111) contribuye fuertemente a la densidad de estados medida por la punta $\rho_h(\omega, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_t)$, puesto que da lugar a patrones de interferencia con una longitud de onda característica de $\lambda_F/2 = 4.25$ nm (distancia comparable con las posiciones de otros átomos de Co. Entonces, si la hibridación de los electrones $3d$ del Co con los estados superficiales es relevante, es natural que esto de lugar a un cambio en la magnitud de T_K .

2. Evaluación de los cambios en la antiresonancia colocando la punta en una posición \mathbf{r}' respecto a un Co situado en \mathbf{r}

Para comprobar la dependencia de T_K respecto a las propiedades electrónicas del sustrato, se realiza un ajuste de $g_K(\mathbf{r}, \omega)$ sobre un átomo de Co en la posición en donde se encuentra \mathbf{r}_i y en otra posición \mathbf{r}' no muy lejos del mismo ($|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'| \sim \lambda_F$), de tal manera que se tenga una variación en ρ_s . En la Fig. 3.6 se presenta la función g_K ajustada a los resultados experimentales, que se realizaron sin ningún cambio en la punta del microscopio. Se obtiene una variación de $\Delta T_K = T_K(\mathbf{r}') - T_K(\mathbf{r}_i) = 24 \pm 4$ K (muy superior al error experimental). Esto también da cuenta de que el acoplamiento entre espín localizado y los electrones de conducción tienen

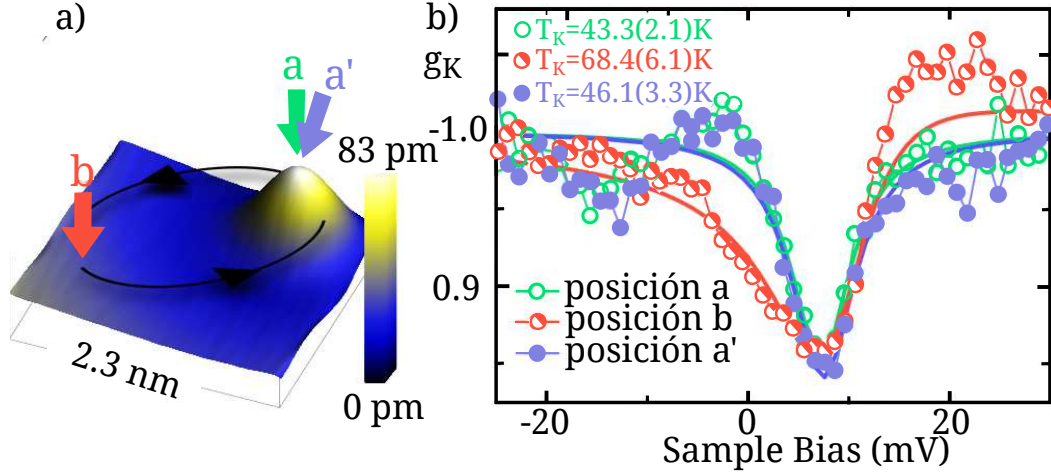


Figura 3.6: a) Representación del experimento llevado a cabo en el estudio de la variación de la resonancia Kondo respecto a los puntos en donde se coloca la punta. b) Variación del espectro de la dI/dV (círculos) y el ajuste con la Ec. (3.5) del átomo de Co en la posiciones a (círculos abiertos), b (círculos semillenos) y a' (círculos llenos).

una fuerte correlación con el valor local de ρ_s .

3. *Evaluación de la T_K para un átomo de Co sobre Ag(111) en función de su localización en un área de trabajo previamente caracterizada*

Por último, se evalúa la dependencia con la posición de la antiresonancia través de un análisis de los parámetros de la función Fano cuando se relocaliza un átomo de Co en una región libre de otros átomos y en donde previamente se caracteriza el valor de $G(\mathbf{r})$ en el nivel de Fermi. Primero, se limpia de átomos el área de trabajo, como se ve en las Figs. 3.7 a)-b). Segundo, se obtiene una imagen de $G(\mathbf{r})$ en esa región (realizando el experimento con una distancia entre la punta y la muestra tal que el STM no exhibe resolución atómica). Esto puede verse en la Fig 3.7 c), cuyos máximos y mínimos reflejan los patrones de interferencia característicos de los estados de la superficie. Por último, se reposiciona un átomo de Co en ese área y se lo mueve a través de la misma mediante una manipulación lateral [Fig 3.7 d)] y se va midiendo la conductancia en función de la energía $\tilde{G}_K(\omega)$ que se obtiene en cada una de esas posiciones \mathbf{r} del área de trabajo.

En las Figs. 3.7 e)-f) se presentan los resultados para la temperatura de Kondo relativa a la media $T_K/\langle T_K \rangle$ y la amplitud de la resonancia A_K en función de G/G_0 para cuatro conjuntos de mediciones. Los símbolos denotan las distintas puntas con las que se realizaron las mediciones y los colores denotan distintas áreas de trabajo. G_0 es la conductancia diferencial media en el nivel de Fermi de una región mucho mas grande que λ_F , como se muestra en la Fig. 3.7 c).

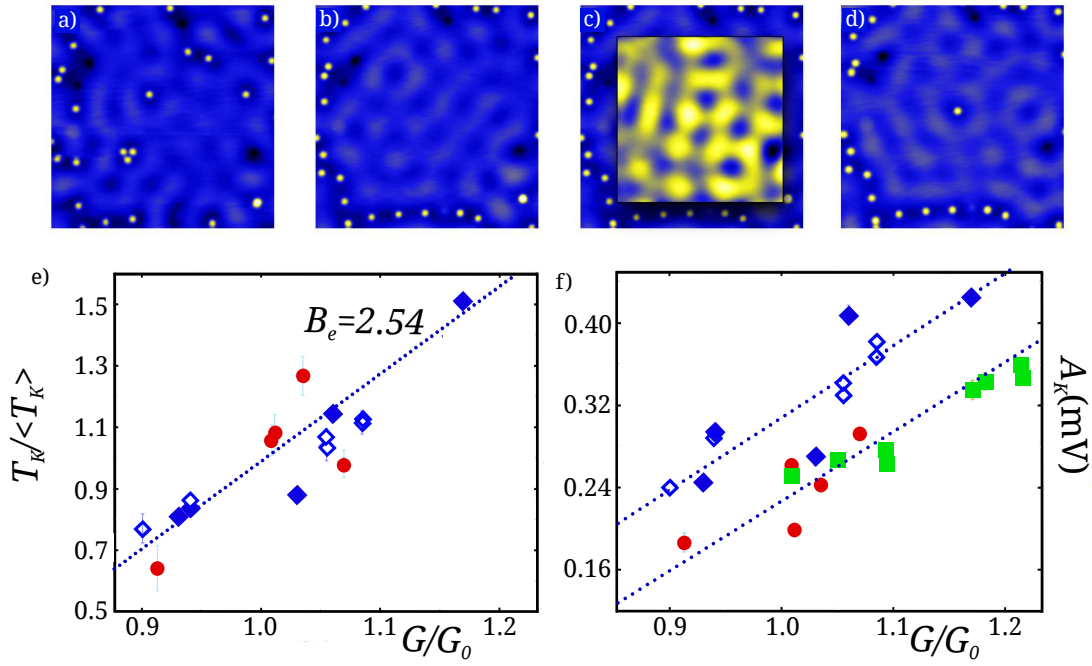


Figura 3.7: Variaciones de T_K y A_K con $G(\mathbf{r})$. a) Imagen STM después de la deposición. b) Los átomos de Co son removidos de un área de trabajo. c) Mapeo de $G(\mathbf{r})$ en el nivel de Fermi. d) Átomo de Co depositado en el área de trabajo. e) Temperatura de Kondo T_K en función de la conductancia en el nivel de Fermi sin la impureza. $\langle T_K \rangle$ y G_0 corresponden a valores medios en el área de trabajo. f) Amplitud de la resonancia A_K en función de G/G_0 . Los colores representan el conjunto de datos tomados con la misma punta del STM mientras que los símbolos representan la misma área de trabajo. La línea punteada en e) y f) representan ajustes lineales de los resultados experimentales. Para la variación de T_K se obtiene una pendiente experimental de $B_e = 2.54$.

Esta normalización hace que el análisis de los resultados sean menos sensibles a la estructura electrónica específica de la punta utilizada. Los resultados exhiben un crecimiento monótono de T_K y A_K con la conductancia local normalizada G/G_0 , en donde para el primero muestra una dependencia bastante lineal, la cual evidencia también un comportamiento lineal de esta escala de temperatura con ρ_s .

3.5. Resultados teóricos

En esta sección se presentan los resultados teóricos para la dependencia de T_K con la densidad de estados superficial. Los parámetros utilizados para el modelo son los mismos que en el capítulo 2. La energía del nivel localizado del Co se elige de tal manera que $-\epsilon_d \gg \Delta_s$ y Δ_b , donde $\Delta_b = \pi\rho_b V_b^2$ (con $\rho_b = 0.135 \text{ eV}^{-1}$) y $\Delta_s = \pi\rho_s V_s^2$ (con $\rho_s = 0.0446 \text{ eV}^{-1}$). En particular, se elige $\epsilon_d = -2.2 \text{ eV}$. Un valor diferente para ϵ_d requeriría simplemente rescalear los parámetros Δ_s y Δ_b .

Atendiendo a las Ecs. (3.3) y (3.4), los parámetros del ajuste de la resonancia son: Δ_s , Δ_b , p_1 y p_2 . La forma de la dI/dV no cambia demasiado con p_1 positivos, pero la intensidad del pico es mucho menor para $p_1 < 0$. El parámetro p_2 se consigue ajustando la forma de la resonancia y las hibridaciones $\Delta_{s,b}$ ajustan el ancho de la misma.

Aproximación noncrossing

La determinación de los parámetros $\Delta_{s,b}$ con NCA se ha realizado de la siguiente manera:

- Primero se calcula la conductancia a través de la impureza en función de la temperatura $G(T)$ para el caso hipotético de $p_2 \rightarrow \infty$ (los estados perturbados por la impureza no interactúan con la punta del STM) y para $\Delta = \Delta_s^0 + \Delta_b$ de tal manera que se tenga una relación dada entre estos parámetros ($R = \Delta_s^0/\Delta_b$). Se identifica la temperatura para la cual $G_d(T_K) = G_d^0/2$, con G_d^0 la conductancia ideal del sistema (a $T = 0$ y $n_d = 1$), tal como se realiza en la sección 2.2.1 del capítulo anterior.

Otra forma de medir la temperatura de Kondo es mediante el ancho de la resonancia. A medida de que se reduce la temperatura, el ancho de la resonancia obtenida con NCA decrece hasta que satura en un valor constante. Se puede identificar el valor de T_K con el ancho de la resonancia cuando se llega a este valor. Sin embargo, en el presente sistema se encuentra que el ancho de la resonancia presenta oscilaciones a temperaturas bajas, por lo que este procedimiento no es recomendable en este caso por dos razones. Por un lado, hay un inconveniente

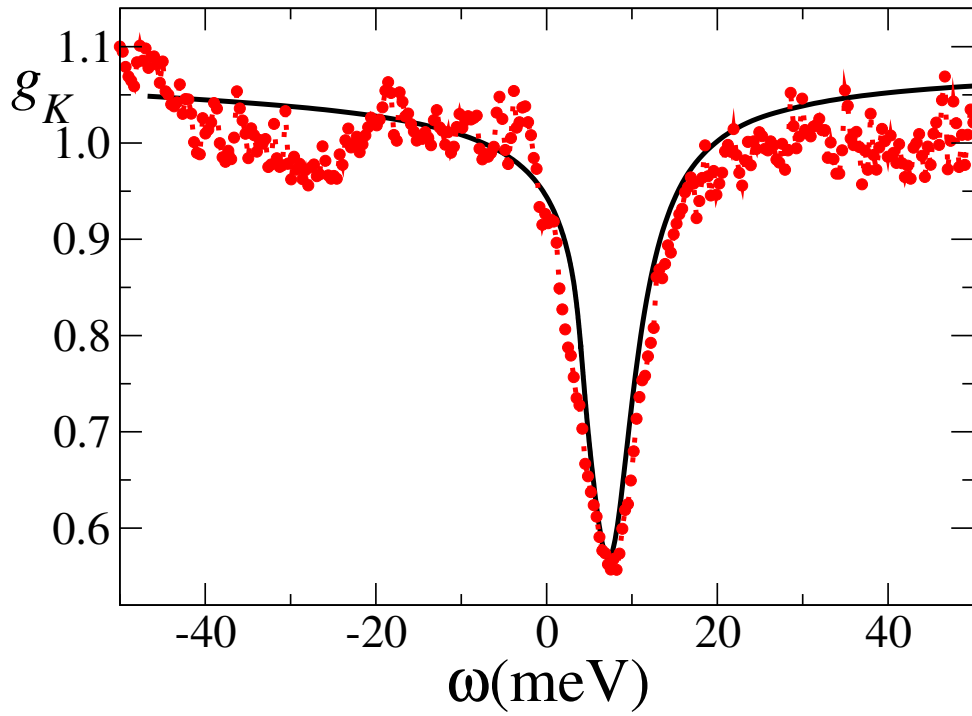


Figura 3.8: Conductancia diferencial en función del voltaje. Círculos rojos: resultado experimental g_K [el mismo que en la Fig 3.5b)] sin *background*. Línea negra: teoría para $\Delta_s = 69.26$ meV, $\Delta_b = 256.5$ meV, $p_1 = 1.16$ y $p_2 = 7$.

respecto a la resolución numérica. El código utilizado utiliza un grillado del eje de ω con una mayor densidad de puntos cerca del nivel de Fermi (en $\epsilon_F = 0$). Como en el caso de un modelo de Anderson $SU(4)$ la resonancia se encuentra en $\omega_K \sim T_K$, la misma viene descripta con una menor resolución. Además, la técnica falla para temperaturas por debajo de $T_K/20$. La obtención de T_K a través del cálculo de la conductancia permite sortear estas limitaciones.

- Una vez establecidos los parámetros Δ_s^0 y Δ_b que dan un valor de la temperatura de Kondo de $\langle T_K \rangle$, se realiza un ajuste de la forma de la resonancia para una dada relación R , como se muestra en la Fig. 3.8. Esta resonancia se eligió como modelo, puesto que la T_K resultante es muy parecida a la $\langle T_K \rangle = 4.7$ K. El ajuste con las Ecs. (3.3) y (3.4) resulta sencillo, puesto que el ancho de la resonancia ya está determinado y solo resta ajustar los parámetros p_1 y p_2 . En el ejemplo presentado arriba $R = 0.27$ y $p_2 = 1.16$.
- Finalmente, se estudia la variación de T_K con Δ_s de la misma manera que en el primer punto. Teniendo en cuenta que $\Delta_s = \pi \rho_s V_s^2$ y suponiendo que la hibridación V_s es invariante, esto equivale a estudiar la variación de la temperatura de Kondo con ρ_s .

Este análisis se realiza para diferentes valores de R . Los resultados se muestran

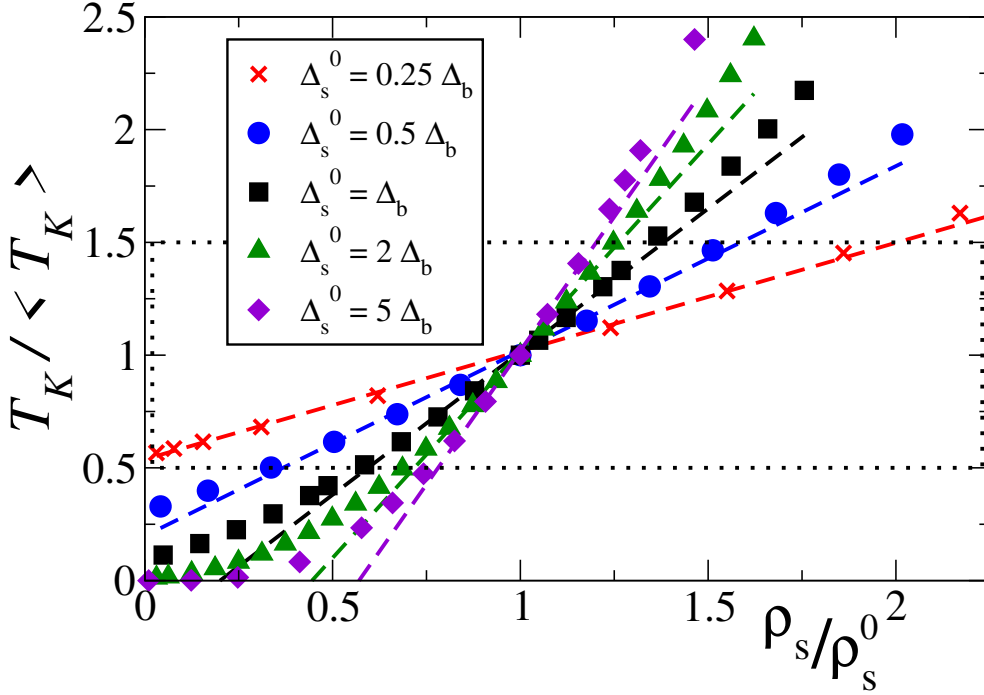


Figura 3.9: Dependencia teórica de $T_K / \langle T_K \rangle$ con ρ_s / ρ_s^0 para diferentes valores de Δ_s^0 / Δ_b obtenida con NCA. Las líneas punteadas son ajustes lineales en la región $0.5 < T_K / \langle T_K \rangle < 1.5$. La región encerrada dentro del rectángulo punteado corresponde al rango experimental de $T_K / \langle T_K \rangle$.

en la Fig. 3.9. A partir de ello, se identifica la pendiente teórica B en una zona equivalente a las variaciones encontradas en el experimento $0.5 < \langle T_K \rangle < 1.5$ (zona encerrada en el rectángulo punteado en la Fig. 3.9).

El ajuste de los resultados experimentales de la Fig. 3.8 con la fórmula de Fano generalizada dada por la expresión (3.5) da $\Gamma = 4.83$ meV (que es la T_K definida con esta fórmula). Como se ha elegido una resonancia típica, este valor se supone representativo para la temperatura de Kondo promedio $\langle T_K \rangle$. Por otro lado, la temperatura de Kondo obtenida con los mismos parámetros pero utilizando la dependencia en temperatura de la conductancia [$G_d(T_K) = G_d^0/2$] da $T_K = 4.89$ meV. Este valor es aproximadamente constante para las diferentes relaciones entre hibridaciones utilizadas aquí. Nótese también que la relación $T_K / \langle T_K \rangle$ no depende de la definición utilizada para esta escala. Los valores numéricos para R y p_1 obtenidos de este análisis se muestran en la Tabla 3.1.

Poor man's scaling

A continuación se muestran los resultados obtenidos con PMS para una interacción Coqblin-Schrieffer J del hamiltoniano de Kondo con simetría $SU(4)$. El escaleo hasta segundo orden en la interacción para este problema es equivalente al realizado en el

Tabla 3.1: Pendiente de $T_K/\langle T_K \rangle$ vs ρ_s/ρ_s^0 obtenida con NCA, el valor de C_b (ver Discusión cuantitativa) y el parámetro para la densidad de estados volumétricos p_1 obtenido del ajuste lineal para diferentes valores de $R = \Delta_s^0/\Delta_b$.

R	B	C_b	p_1
0.25	0.480	4.289	1.190
0.27	0.503	4.045	1.156
0.5	0.820	2.098	0.832
1	1.269	1.001	0.575
2	1.835	0.384	0.356
5	2.375	0.070	0.152

capítulo 2. Sin embargo, la presencia del grado de libertad adicional que da lugar a la simetría $SU(4)$ hace que se tenga un factor $1/2$ extra en la exponencial de la Ec. (2.27) (con $U \rightarrow \infty$). La fórmula analítica que resulta para la temperatura de Kondo tiene la forma

$$T_K \simeq A |D_i^s|^\eta D^{1-\eta} \exp \left[\frac{\pi \epsilon_d}{4(\Delta_b + \Delta_s)} \right],$$

$$\eta = \frac{\Delta_s}{(\Delta_b + \Delta_s)}, \quad (3.6)$$

con $A = 1$ a segundo orden en la interacción. Como se ha mencionado, las correcciones a mayor orden reducen el valor de A . Sin embargo, en este caso no ha sido posible obtener una fórmula analítica de orden superior a J^2 debido a la pérdida de la simetría electrón-hueco que produce la presencia del escalón en D_i^s . Esta limitación es relevante puesto que el valor obtenido para la temperatura de Kondo T_K con la Ec. (3.6) para los mismos parámetros utilizados en NCA difieren en un valor de ~ 2 . De todos modos, este factor no altera el cociente $T_K/\langle T_K \rangle$. Para el análisis teórico se opera de forma equivalente al caso previo, simplemente calculando el valor de la T_K con esta fórmula, teniendo en cuenta el valor modificando para A de tal forma que haya coincidencia con NCA.

En la Fig. 3.10 se muestran los resultados para los mismos parámetros de la Fig. 3.9, mostrando nuevamente la dependencia aproximadamente lineal con ρ_s/ρ_s^0 en el rango experimental delimitado por el rectángulo. El resultado muestra un acuerdo semi-cuantitativo con lo obtenido con el caso previo.

La Ec. (3.6) permite observar la dependencia de T_K con Δ_s . Además, del resultado puede observarse que la dependencia exponencial con este parámetro se ve compensada por el factor $|D_i^s|^\eta D^{1-\eta}$, dando lugar a una dependencia aproximadamente lineal en el rango experimental. Si se considera una banda de estados superficiales de conducción D' extendida desde -4 eV hasta 4 eV, los resultados experimentales no se pueden

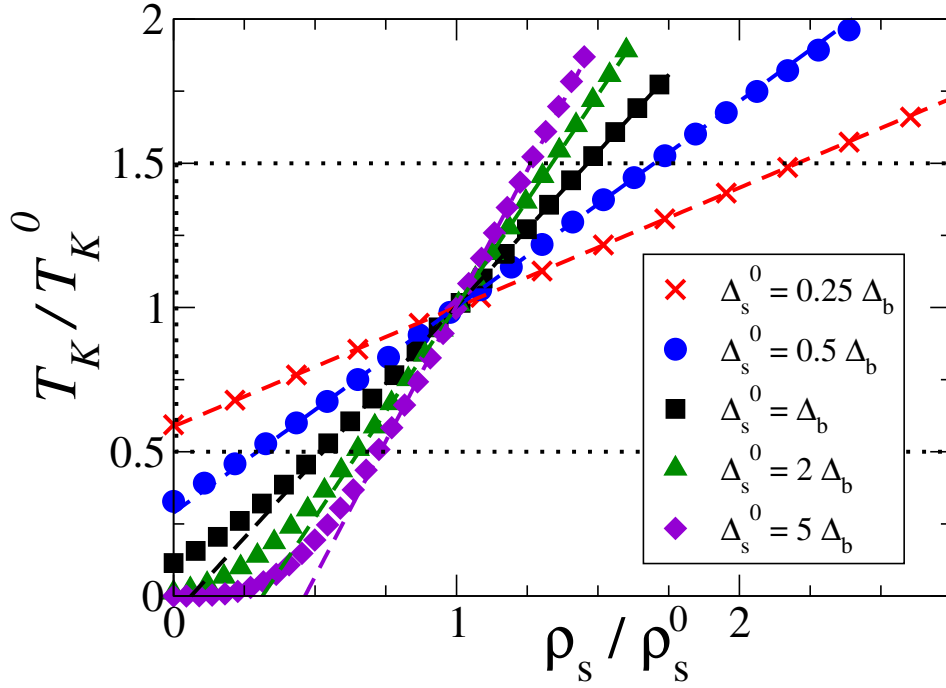


Figura 3.10: Lo mismo que en la Fig 3.9 usando PMS. T_K^0 es el valor obtenido para los mismos parámetros que antes y difieren de $\langle T_K \rangle$ por un factor ~ 2 . La región encerrada en el rectángulo corresponde al rango experimental.

reproducir. De aquí se puede concluir que es imprescindible tener en cuenta el escalón en la densidad de estados superficiales para una correcta caracterización del sistema. Las pendientes obtenidas aquí son entre un 13 % y 20 % más pequeñas que las obtenidas con NCA. Para valores de R superiores a los que se consideran aquí, las diferencias entre ambos métodos crecen.

Tabla 3.2: Lo mismo que se presenta en la Tabla 3.1 calculado con PMS.

R	B	C_b	p_1
0.25	0.414	5.135	1.302
0.27	0.445	4.709	1.247
0.5	0.713	2.562	0.920
1	1.070	1.374	0.674
2	1.465	0.734	0.492
5	1.878	0.352	0.341

Discusión cuantitativa

En este capítulo se obtiene una dependencia aproximadamente lineal de T_K con ρ_s tanto de forma experimental como teórica. Este comportamiento que en un principio no es lo esperado [puesto que, para el modelo de Anderson (o Kondo) más simple

y una banda de conducción ancha y sin estructura en las proximidades del nivel de Fermi, uno espera una dependencia exponencial] puede explicarse en términos de la proximidad del fondo de la banda de conducción de los estados superficiales, los cuales reducen la curvatura en el rango que se está analizando. Esta curvatura se presenta más pronunciada para valores de R mayores, mientras para valores pequeños la dependencia es fuertemente lineal.

Dado que los experimentos fueron realizados a corriente constante, la conductancia experimental sin la impureza de Co puede escribirse utilizando las Ecs. (3.3) y (3.4) para una posición arbitraria como

$$G = C \left(\rho_s + p_1^2 \rho_b \right), \quad (3.7)$$

de aquí puede escribirse la conductancia diferencial de la forma

$$G = C \rho_s^0 \left(\rho_s / \rho_s^0 + C_b \right), \quad (3.8)$$

donde $C_b = p_1^2 \rho_b / \rho_s^0$ es una constante que da cuenta del peso relativo de los estados de volumen en la conductancia medido en el punto de referencia $T_K / \langle T_K \rangle = 1$. Ahora bien, si tomamos el resultado análogo para la tendencia teórica de la conductancia G_0 referida al punto en donde $\rho_s = \rho_s^0$, se tiene

$$G_0 = C \rho_s^0 (1 + C_b). \quad (3.9)$$

Dividiendo la Ec. (3.8) por la Ec. (3.9) se obtiene

$$\frac{G}{G_0} = \frac{(\rho_s / \rho_s^0 + C_b)}{(1 + C_b)}. \quad (3.10)$$

De esta ecuación puede verse que la pendiente experimental se relaciona con la obtenida con la teoría como

$$B_e = (1 + C_b)B. \quad (3.11)$$

El hecho de que $\rho_s \geq 0$ para la conductancia mínima observada, $G_{min}/G_0 = 0.8$ [ver Fig. 3.7], implica que $C_b/(1 + C_b) < 0.8$, lo que da lugar a una cota superior de $C_b \sim 4$. La pendiente que da lugar a ese valor es de $B = 0.503$ para NCA, que deviene de una relación entre las hibridaciones mínima de $R = 0.27$ [ver Tabla (3.1)].

3.6. Conclusiones y comentarios

- En este capítulo se ha mostrado que el efecto Kondo generado por una impureza de cobalto colocada sobre la superficie (111) de la plata puede caracterizarse

con un hamiltoniano de Anderson $SU(4)$ mediante un análisis de la simetría. Este resultado es consistente con las particularidades de la antiresonancia que se encuentra en los experimentos.

- Mediante una combinación de mediciones dI/dV y manipulación lateral atómica, se demuestra experimentalmente que los estados superficiales tienen una contribución relevante en la magnitud de la temperatura de Kondo. La correlación entre esta magnitud con la conductancia local normalizada G/G_0 da cuenta de ello y muestra una dependencia casi lineal entre estas magnitudes.
- Los resultados experimentales son examinados teóricamente con NCA y PMS. El análisis de los mismos muestra dos hechos destacados: Por un lado, que la tendencia lineal viene determinada por la presencia del escalón de la densidad de estados superficiales en las cercanías del nivel de Fermi. Además, los resultados obtenidos permiten afirmar que la contribución de los estados superficiales a este fenómeno es de al menos $R = 0.27$ veces la contribución que viene de los estados de volumen. La magnitud de este límite inferior es un resultado muy novedoso en la caracterización de estos sistemas.
- En el trabajo de “espejismos cuánticos” generado con impurezas de cobalto sobre una superficie (111) de cobre se estimó un límite inferior de $1/10$ entre las hibridaciones suponiendo $C_b = 1$ [10]. Para valores más realistas del mínimo ρ_s , de alrededor del 60 % del valor de la densidad de estados sin la presencia de centros dispersivos (ρ_s^0), se obtiene una pendiente de $B = 1.269$ y $R = 1$ [ver Tabla (3.1)], es decir, el mismo acoplamiento de la impureza con los estados superficiales y volumétricos. Por otro lado, el resultado previo para los resonadores de cobalto sugiere un valor de $p_1^2 \approx 1/16$ (resultado obtenido fuera del segundo resonador). Los resultados del análisis para un valor de $|p_1| \approx 1/4$ implican una contribución de los estados superficiales muy grande ($R > 6$). Sin embargo, esta estimación no tiene en cuenta el cambio en la magnitud del parámetro de tuneo, la cual puede alterar fuertemente el parámetro p_1 . Es por ello que aquí que se trata como una variable desconocida.

Capítulo 4

El efecto Kondo en FePc sobre Au(111)

4.1. Introducción

En este capítulo se presenta un estudio detallado del efecto Kondo para moléculas de ftalocianina de hierro (FePc) colocadas sobre una superficie (111) de oro basado en el soporte teórico y experimental realizado por Minamitani *et al.* [45]. Los autores encontraron que a bajas energías, el sistema muestra un ejemplo de una antirresonancia Kondo $SU(2)$ o $SU(4)$ dependiendo de la degeneración de los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ del Fe (que se denotan como orbitales π), que se hibridizan con los estados de conducción del Au con la misma simetría. El origen de la posible degeneración viene determinada por las dos posibles posiciones que toma la molécula cuando se deposita sobre la superficie: *punte* y *sobre átomo*, respectivamente. En la configuración *sobre átomo*, los orbitales π están degenerados y dan lugar a una simetría $SU(4)$ mientras que la configuración *punte* rompe esa simetría reduciéndola a la $SU(2)$. Además, hay un tercer orbital involucrado, el $3d_{z^2}$. El pico de Kondo que deviene de este orbital se observa a mayores energías y está presente en ambas configuraciones. Es por esto que el caso de la FePc/Au(111) constituye un complejo y extraordinario ejemplo en la física del Kondo.

Con el apoyo de cálculos de la estructura electrónica llevados a cabo con LDA+U se conoce que la valencia del hierro es aproximadamente +2, con una configuración electrónica $d_{xy}^2 d_{z^2}^1 d_{\pi}^3$ y un espín total 1 [46]. Con esta imagen, se puede ver que los orbitales parcialmente llenos con simetría z^2 y π tienen un hueco cada uno que forman un $S = 1$ apantallado por tres canales de conducción diferentes. La configuración *sobre átomo* es la más intrincada debido al efecto Kondo $SU(4)$ que sobreviene de la degeneración de los orbitales π . Esta configuración da lugar a una antirresonancia angosta en la conductancia diferencial $G(V)$ a voltajes V pequeños. Además, esta

antirresonancia Fano se encuentra montada sobre un pico ancho que se corresponde con una resonancia Fano, la cual puede describirse como un efecto Kondo $SU(2)$ común y que sucede debido a la hibridación del orbital $3d_{z^2}$ con los electrones del baño que tienen su misma simetría. Las dos estructuras observadas experimentalmente están relacionadas con dos temperaturas de Kondo. Por lo tanto, este sistema es un ejemplo del efecto Kondo de dos etapas. Las características de la antirresonancia angosta han sido profundamente estudiadas en base a modelos efectivos, no sólo para una molécula individual, sino también para las mismas conformando una red cuadrada [47, 48].

Lo que se presenta a continuación tiene como objetivo estudiar un modelo de Anderson que describa el sistema completo (incluyendo los tres orbitales que están parcialmente llenos) y así, explicar totalmente el efecto Kondo de dos etapas que apantalla el espín 1 a través de una comparación con los resultados experimentales. Para ello, primero se muestra un análisis de la simetría efectiva del sistema molécula-sustrato para las dos configuraciones arriba mencionadas. Seguidamente, se presenta el modelo de Anderson de tres canales, el cual hibridiza dos tripletes degenerados (que se corresponde con un hueco presente en un orbital π y otro en el z^2) y tres dobletes (que se corresponde con un hueco en cualquiera de esos orbitales) con los electrones de conducción del sustrato que llevan la misma simetría que los orbitales localizados. Además, se presentan oportunamente los resultados experimentales obtenidos en el trabajo de Minamitani *et al.*. Posteriormente, un estudio del modelo en el llamado "límite de acoplamiento fuerte" permite concluir que el sistema es un líquido de Fermi. Esto habilita el uso de la aproximación de los bosones esclavos. Se desarrolla una extensión de esta aproximación de tal manera que describe correctamente la física a $T = 0$ y permite visualizar las densidades espectrales de los orbitales involucrados. Finalmente, con el apoyo de los ajustes que proporcionan parámetros razonables para el modelo, se proporciona una descripción cuantitativa de los elementos de matriz entre los electrones de conducción y los orbitales localizados con la punta del STM, a la vez que se muestra que el ancho de las dos resonancias no pueden tratarse por separado sino que sus escalas son dependientes entre sí.

4.2. Análisis de la simetría

En esta sección se presenta un análisis de la simetría efectiva del sistema FePc/Au(111) que permite identificar los niveles energéticos relevantes en el efecto Kondo para cualquiera de las dos configuraciones en la que se presenta la molécula experimentalmente. Si bien los orbitales moleculares constituyen una situación compleja de describir cuando la molécula se posiciona en la superficie (111) del oro, un estudio sencillo en donde ésta se acopla con los átomos de oro más próximos al hierro y considerando a los demás átomos como un continuo permite visualizar la ruptura de las

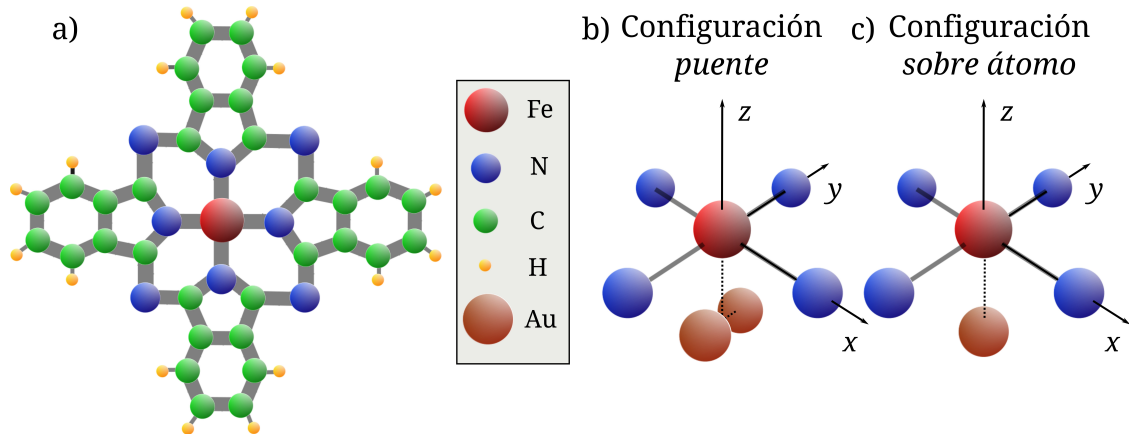


Figura 4.1: a) Molécula de ftalocianina de hierro. b) Disposición del Fe y los cuatro N más próximos con respecto a los átomos de Au más cercanos en la configuración *puede*. c) Lo mismo para el átomo de Au más cercano en la configuración *sobre átomo*.

simetrías de la molécula. El siguiente análisis tiene como soporte cálculos de la LDOS obtenidos con LDA+U, que son consistentes con los resultados de esta sección [45].

En la Fig. 4.1 a) se muestra un esquema de la molécula de FePc. De aquí es sencillo ver que la misma es invariante ante rotaciones de ángulos $\pi/2$ respecto a un eje perpendicular a ella que pasa por el Fe y rotaciones de π respecto a los ejes paralelos la misma. Además, existen reflexiones ante planos horizontales, verticales (σ_h , σ_v) y diagonales (σ_d).

Cuando la molécula se coloca sobre la superficie, se va restringir el modelo a las fluctuaciones de carga que pertenecen a las dos configuraciones magnéticas siguientes: un estado fundamental $3d^6$ y un primer estado excitado $3d^7$. Consideremos primero el caso en donde la molécula se posiciona en la configuración *sobre átomo* [ver Fig. 4.1 c)]. En esta disposición el átomo de Fe se coloca justo encima de un átomo de Au. De nuevo, si consideramos que el acoplamiento del hierro con el átomo más próximo como el relevante y el resto de átomos como un continuo, el sistema molécula-átomo transforma bajo el grupo de simetría puntual C_{4v} . Este grupo viene caracterizado por cinco representaciones irreducibles (*irreps*): 4 de dimensión 1 (A_1 , A_2 , B_1 y B_2) y 1 de dimensión 2 (E). Si consideramos los orbitales $3d$ del hierro, el $3d_{z^2}$ transforma como A_1 , el $3d_{x^2-y^2}$ como B_1 , $3d_{xy}$ como B_2 y $3d_\pi$ [con $\pi = (xz, yz)$] como la representación bidimensional E .

Para la configuración del estado fundamental ($3d^6$), el átomo de Fe tiene un hueco en el orbital $3d_{z^2}$ y otro en el orbital $3d_\pi$ formando un triplete. Los otros orbitales están o bien completamente ocupados, o bien completamente desocupados. Debido a la degeneración orbital, esta configuración tiene degeneración 6. Se va a denotar a estos dos tripletes de espín $|xz, z^2; M\rangle$ y $|yz, z^2; M\rangle$, donde los M son los tres valores de la proyección del espín $S = 1$. Estos dos tripletes ($|\pi, z^2; M\rangle$) transforman como

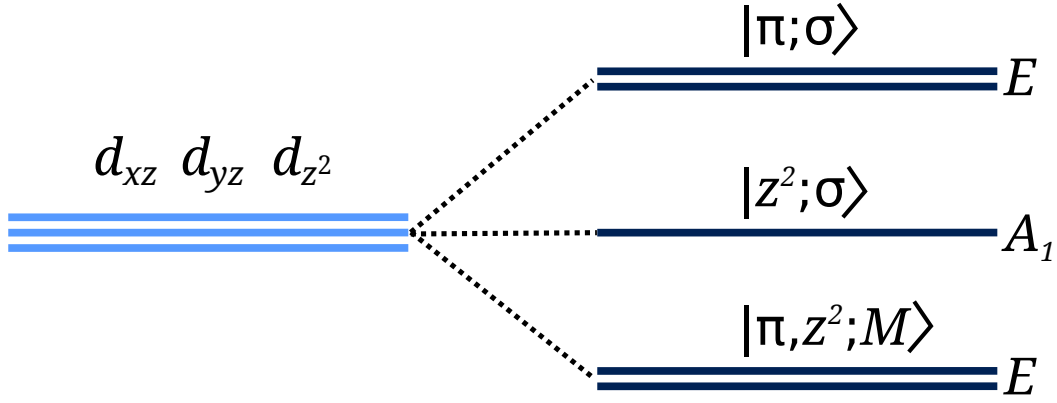


Figura 4.2: Esquema de los niveles relevantes de la molécula de ftalocianina de hierro en la configuración *sobre átomo* donde $\pi = (xz, yz)$. Debido a la simetría local C_{4v} los orbitales se rompen conformando dos tripletes degenerados $|\pi, z^2; M\rangle$ que transforman como la *irrep* E y tres dobletes: uno $|z^2; \sigma\rangle$ no degenerado que transforma ante la simetría espacial como A_1 y otros dos degenerados $|\pi; \sigma\rangle$ que transforman como E . La disposición en energía de estos niveles se explica más adelante.

la *irrep* bidimensional E . Esto puede verse de forma sencilla teniendo en cuenta la multiplicación de las *irreps* de los orbitales involucrados ($A_1 \times E = E$).

La otra configuración $3d^7$ tiene un hueco que puede estar repartido en los orbitales $3d_{z^2}$ (con degeneración de espín 2) y $3d_\pi$ (con degeneración espín-orbital 4). Esta configuración constituye tres dobletes de espín: dos $|\pi; \sigma\rangle$ [con $\pi = (xz, yz)$] que transforman como E y el $|z^2, \sigma\rangle$ que transforma como A_1 , siendo σ el espín del hueco. Un esquema de estos niveles se presenta en la Fig. 4.2

Si por el contrario la molécula se posiciona en la configuración *punto* [ver Fig. 4.1 b)], la simetría C_{4v} se rompe. El sistema compuesto por la molécula y los dos átomos de oro más cercanos ahora transforman bajo el grupo C_{2v} , que tiene 4 *irreps* unidimensionales (A_1, A_2, B_1 y B_2). En este caso, los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$, que en la configuración anterior estaban degenerados, se dividen y transforman bajo las representaciones B_1 y B_2 , respectivamente.

4.3. Modelo y formalismo

En esta sección se presenta un modelo efectivo para describir el sistema en su configuración *sobre átomo*, a la vez que se estudian los casos límites en donde una de las hibridaciones se desprecia.

Teniendo en cuenta el análisis de la simetría anterior, los dos tripletes $|\pi, z^2; M\rangle$ y los tres dobletes $|\pi, \sigma\rangle$ y $|z, \sigma\rangle$ se mezclan a través de la hibridación con las bandas de conducción como se esquematiza en la Fig. 4.3.

El modelo se puede escribir de la siguiente manera:

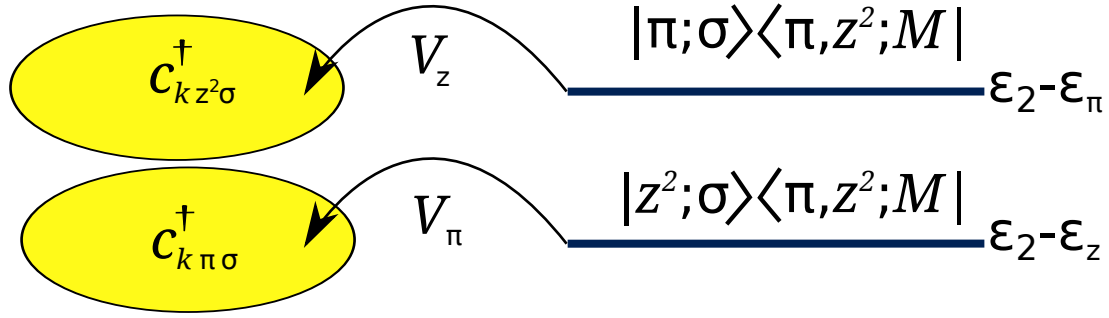


Figura 4.3: Representación esquemática del modelo efectivo en donde los niveles que se ponen en juego se acoplan cada uno con un baño de electrones de conducción con simetría π y z^2 .

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\text{mol}} + H_{\text{mix}} + H_c, \\
 H_{\text{mol}} &= \sum_{\pi\sigma} \epsilon_\pi |\pi; \sigma\rangle \langle \pi; \sigma| + \sum_{\sigma} \epsilon_z |z^2; \sigma\rangle \langle z^2; \sigma| + \sum_{\pi M} \epsilon_2 |\pi, z^2; M\rangle \langle \pi, z^2; M| \\
 H_{\text{mix}} &= \sum_{\pi k} \sum_{\sigma\sigma' M} V_\pi \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma \sigma' | 1 M \rangle (c_{k\pi\sigma}^\dagger |z^2; \sigma'\rangle \langle \pi, z^2; M| + \text{H.c.}) \\
 &\quad - \sum_k \sum_{\sigma\sigma' M} V_z \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma \sigma' | 1 M \rangle (c_{kz\sigma}^\dagger |\pi; \sigma'\rangle \langle \pi, z^2; M| + \text{H.c.}), \\
 H_c &= \sum_{k\nu\sigma} \epsilon_{k\nu} c_{k\nu\sigma}^\dagger c_{k\nu\sigma}.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

H_{mol} es el hamiltoniano que describe a la molécula. Aquí ϵ_π representa la energía de los dos dobletes degenerados $|\pi; \sigma\rangle$, ϵ_z es la energía del doblete $|z^2; \sigma\rangle$, y ϵ_2 es la energía de los tripletes degenerados $|\pi, z^2; M\rangle$. H_{mix} es el hamiltoniano que mezcla los estados con el baño. El primer término acopla los tripletes $|\pi, z^2; M\rangle$ y los dobletes $|z^2; \sigma\rangle$ creando (destruyendo) un hueco en la banda de conducción $c_{k\pi\sigma}^\dagger$ ($c_{k\pi\sigma}$) con simetría $3d_{xz}$ o $3d_{yz}$ y espín σ . Estos estados se acoplan con un término V_π que por simetría es idéntico para ambos orbitales π . El término $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma \sigma' | 1 M \rangle$ es el coeficiente Clebsch-Gordan correspondiente. El segundo término da cuenta del acoplamiento entre los estados $|\pi, z^2; M\rangle$ y $|\pi; \sigma\rangle$ creando o destruyendo un hueco en la banda de conducción con la misma simetría con una hibridación V_z . El término H_c describe las bandas de electrones de conducción con simetrías $\nu = \pi$ o z^2 .

Además de la simetría $SU(2)$ del espín, el modelo también tiene la simetría $SU(2)$ orbital de los orbitales π . Esto da lugar a una simetría total $SU(2) \times SU(2)$ en ausencia del orbital z^2 [no a la $SU(4)$ debido al efecto de la ruptura de simetría que provoca el término de Hund J_H que favorece a los tripletes]. No tener en cuenta a los singletes es equivalente a hacer $J_H \rightarrow \infty$ y, dado que sólo se tienen en cuenta dos configuraciones, también hay que considerar $U \rightarrow \infty$, para escribir el modelo de la forma (4.1).

Casos límite ($V_\pi = 0$ o $V_z = 0$)

Una primera pregunta que se puede abordar es qué ocurre en el límite en donde $V_\pi = 0$. Cuando esto sucede, las fluctuaciones de carga en los grados de libertad de los orbitales π quedan “congeladas”. Es decir, si se tiene un hueco en el orbital xz , éste permanecerá inmóvil. Uno podría pensar que el resultado es el mismo que para el modelo de Anderson más simple, con un espín $1/2$ apantallado, pero dado que el espín de los orbitales π no está congelado debido a las reglas de Hund, éste no es el caso. En realidad el modelo es equivalente a mezclar una configuración con espín $s = 1/2$ con otra de espín $s + 1/2$ a través de un canal. Este modelo fue resuelto exactamente para un espín s arbitrario con *Bethe ansatz* [49].

$$T_K^{\text{BA}} \sim \Delta \exp \left[\frac{\pi(2s+1)\epsilon_d}{2\Delta} \right], \quad (4.2)$$

donde aquí Δ es el semiancho de la resonancia y ϵ_d es la energía necesaria para llevar un hueco del nivel de Fermi al nivel localizado de la molécula. En este límite $\epsilon_d = \epsilon_2 - \epsilon_\pi$ y $\Delta = \Delta_z = \pi\rho_z V_z^2$, con ρ_z denotando una densidad de estados de conducción con simetría z^2 que se supone constante. De esta manera la Ec. (4.2) queda

$$T_K(V_\pi = 0) \sim \Delta_z \exp \left[\frac{\pi(\epsilon_2 - \epsilon_\pi)}{\Delta_z} \right]. \quad (4.3)$$

El otro límite corresponde a hacer $V_z = 0$. Por las mismas razones mencionadas arriba, uno debería tener un modelo de Kondo $SU(4)$ pero suponiendo como arriba que las reglas de Hund introducen un factor 2 adicional, se obtiene la ecuación

$$T_K(V_z = 0) \sim \Delta_\pi \exp \left[\frac{\pi(\epsilon_2 - \epsilon_z)}{2\Delta_\pi} \right], \quad (4.4)$$

con $\Delta_\pi = \pi\rho_\pi t_\pi^2$ y ρ_π denotando la densidad de estados de conducción constante con simetría π .

4.4. Resultados experimentales

En esta sección se muestran los resultados del experimento del presente sistema en las configuraciones *sobre átomo* y *punto* llevados a cabo por Minamitani *et al.* [45]. Estos experimentos se realizaron con un microscopio STM a una temperatura de 0.4 K.

En la Fig. 4.4 a) se muestra una imagen topográfica de varias moléculas de FePc sobre la superficie (111) de Au. Cada una de ellas se denota con las letras **a** o **b** para distinguir si se encuentran en la configuración *sobre átomo* o *punto*, respectivamente. En la Fig. 4.4 b)-c) se muestran esquemas que permiten visualizar cómo se posicionan

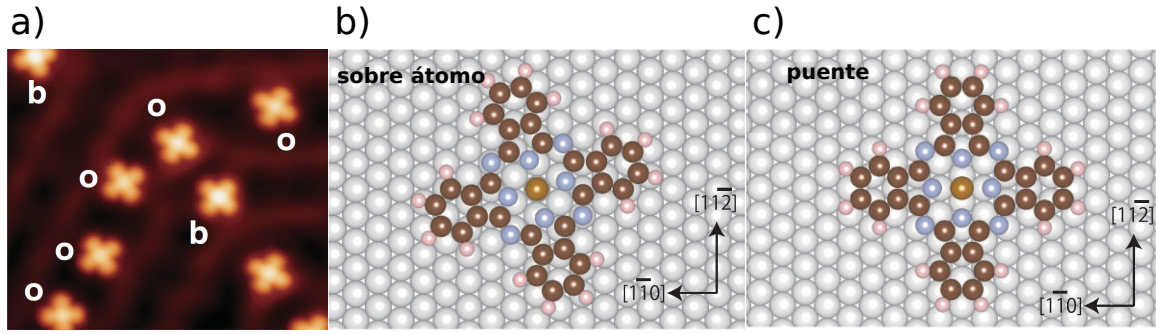


Figura 4.4: a) Imagen topográfica obtenida con el STM a una tempera de 0.4 K. Las moléculas dispuestas la configuración *sobre átomo* y *puente* están denotadas con **o** y **b** respectivamente. b) y c) Estructuras *sobre átomo* y *puente* sobre Au(111).

las moléculas respecto a la superficie (111).

En la Fig. 4.5 a) se muestra una el espectro experimental obtenido para ambas configuraciones. Nótese que las dos presentan una resonancia ancha que se corresponde con los orbitales hibridizados $3d_{z^2}$. Sin embargo, sólo en la configuración *sobre átomo* se ve una antiresonancia angosta montada en la anterior. Esto se debe a que la ruptura de la simetría hace que el pico de bajas energías de la configuración *puente* sea mucho más angosto que el de arriba, lo que lo hace irresoluble a la temperatura a la que fue llevado a cabo el experimento.

En la Fig. 4.5 b) se muestra el espectro experimental *sobre átomo* resuelto a más bajas energías. La figura también muestra el ajuste con dos funciones Fano superpuestas. Cada una de ellas viene dada por la expresión (1.20). En la parte inferior de la imagen se presentan dichas funciones por separado. Los parámetros de los correspondientes ajustes son: $q_\pi = 0.45$, $\omega_K^\pi = -0.19$ meV y $\Gamma_\pi = 0.16$ para la antiresonancia y $q_z = -1.14$, $\omega_K^z = -9.62$ meV y $\Gamma_z = 20.0$ para la resonancia.

4.5. Resultados teóricos

En esta sección se presenta una discusión acerca de la naturaleza del estado fundamental a través de la solución exacta del límite de acoplamiento fuerte del hamiltoniano (4.1). Seguidamente, se presentan las expresiones de la SBMFA generalizada que permiten el cálculo teórico de la conductancia diferencial $G(V)$. Finalmente, se analiza el comportamiento de las dos escalas de Kondo respecto a cambios en las hibridaciones.

Los parámetros del modelo pueden elegirse como las diferencias de energía $\epsilon_2 - \epsilon_\pi$ y $\epsilon_2 - \epsilon_z$. De aquí en adelante, se toma como origen de energía la energía de la configuración del estado fundamental ($\epsilon_2 = 0$). Para asegurar que el mismo es un triplete con un hueco en el orbital z^2 , la diferencia entre los dobletes degenerados con simetría π y el doblete con simetría z^2 se toma $\epsilon_\pi - \epsilon_z = 1$ eV. Es por esto que se eligen

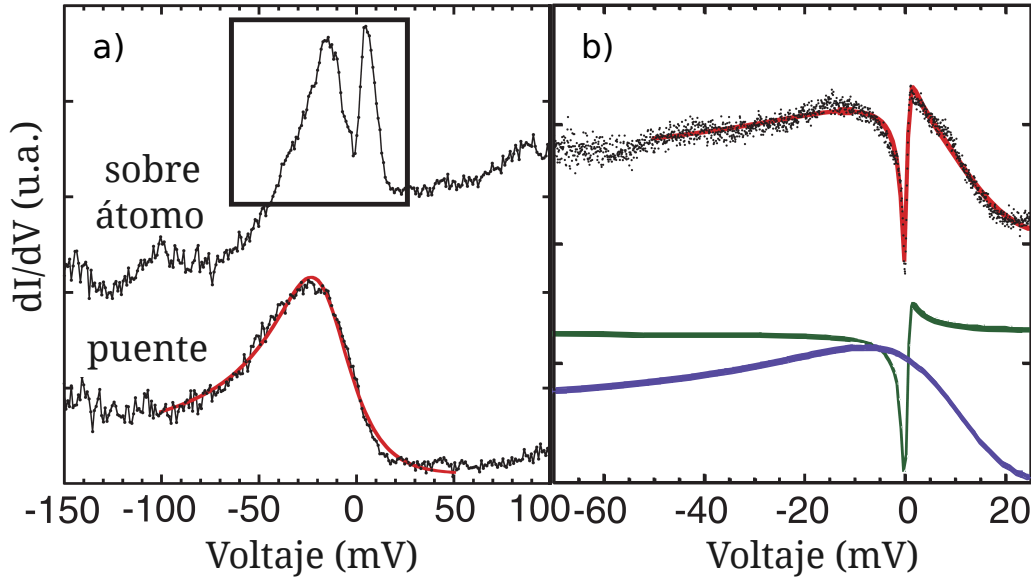


Figura 4.5: a) Espectro experimental de FePc en Au(111) para la configuración *sobre átomo* (arriba) y *puente* (abajo). En el recuadro se señala la antiresonancia que aparece a bajas energías. b) (Arriba) Espectro experimental resuelto a más bajas energías de la configuración *sobre átomo* (puntos negros) y el ajuste correspondientes con las dos fórmulas de Fano. (Abajo) El resultado del ajuste para la fórmula de Fano para la antiresonancia (verde) y la resonancia (azul, sin el mínimo centrado en 0 mV).

como parámetros razonables para el cálculo

$$\begin{aligned}\epsilon_2 - \epsilon_z &= -1 \text{ eV}, \\ \epsilon_2 - \epsilon_\pi &= -2 \text{ eV}.\end{aligned}\tag{4.5}$$

Los valores de Δ_z y Δ_π introducidos arriba se obtienen del correspondiente ajuste que se realiza más adelante.

Límite de acoplamiento fuerte

A continuación se analiza el límite de hibridaciones infinitas $V_\nu \rightarrow \infty$ ($\nu = \pi, z^2$) del modelo. Para un modelo de Anderson general con hibridación V o un modelo de Kondo con acoplamiento J , este límite ($V \rightarrow \infty$ o $J \rightarrow \infty$) corresponde al llamado “punto fijo de acoplamiento fuerte” en el tratamiento de grupo de renormalización [3]. Este análisis determina el comportamiento del sistema a bajas energías. Puede visualizarse como un límite de una banda angosta con todas las energías iguales al nivel de Fermi. Luego, en una base apropiada de los orbitales moleculares (que se denota como d_ν), cada orbital molecular sólo se hibridiza con un electrón de conducción con la misma simetría c_ν . El sistema resultante puede diagonalizarse y el resultado da información

útil acerca de la naturaleza del estado fundamental. Por ejemplo, para un líquido de Fermi, el estado fundamental es un singlete no degenerado, tanto en este límite como en el sistema completo. Los detalles de este cálculo se presentan en el apéndice C.

Consideremos primero el caso simétrico, agregando al modelo el triplete xz, yz y eligiendo $\epsilon_\pi = \epsilon_z = \epsilon_2 + \epsilon$, $V_\pi = V_z = V$. Es conveniente usar los operadores de creación para un momento angular 1 y proyección m que se corresponden a los orbitales localizados de la siguiente manera

$$\begin{aligned} d_{\pm 1\sigma}^\dagger &\leftrightarrow (\mp |xz, \sigma\rangle - i |yz, \sigma\rangle) / \sqrt{2} \\ d_{0\sigma}^\dagger &\leftrightarrow |z^2, \sigma\rangle, \end{aligned} \quad (4.6)$$

y de forma equivalente para los operadores de conducción $c_{m\sigma}^\dagger$.

Para cualquier energía ϵ , el estado fundamental es una combinación lineal de un estado que tiene dos partículas $d_{m\sigma}^\dagger$ y otro con una partícula $d_{m\sigma}^\dagger$. El estado fundamental en el límite de Kondo ($\epsilon \gg V$) es

$$\begin{aligned} |e_2^k\rangle &= \frac{1}{3} \sum_{m>m'} \left[d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\uparrow}^\dagger c_{m\uparrow} c_{m'\uparrow} + \frac{1}{2} (d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\downarrow}^\dagger + d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\uparrow}^\dagger) \right. \\ &\quad \left. (c_{m\uparrow} c_{m'\downarrow} + c_{m\downarrow} c_{m'\uparrow}) + d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\downarrow}^\dagger c_{m\downarrow} c_{m'\downarrow} \right] |F\rangle, \end{aligned} \quad (4.7)$$

con $|F\rangle = \prod_{m\sigma} c_{m\sigma}^\dagger |0\rangle$ la capa completa de electrones de conducción.

El estado fundamental es una mezcla de $|e_2^k\rangle$ con otro estado con 1 sólo electrón $d_{m\uparrow}^\dagger$ y tiene una energía $\epsilon_g = \epsilon/2 - \sqrt{\epsilon^2/4 + 6V^2}$ y es un singlete orbital y de espín.

Cuando se elimina el triplete xz, yz , el estado fundamental en este límite tiene la misma estructura que $|e_2\rangle$ pero sin los términos $m = 1$ o $m' = -1$ (al menos uno de los dos es 0) en la suma de la Ec. (4.7) y su energía es $\epsilon_g = \epsilon/2 - \sqrt{\epsilon^2/4 + 9V^2/2}$.

De esta manera, se ve que el punto fijo de acoplamiento fuerte (y, por lo tanto, el estado fundamental) es siempre un singlete de espín no degenerado. Entonces, uno puede decir que el sistema es un líquido de Fermi, y puede utilizarse la SBMFA. Cuando el punto fijo de acoplamiento fuerte es inestable (por ejemplo, en el modelo de Kondo de dos canales) se debe a que el estado fundamental es degenerado.

Ecuaciones de la SBMFA generalizada

Después de haber establecido que el estado fundamental es un singlete no degenerado, en esta sección se presentan las ecuaciones para una SBMFA generalizada para presente presente modelo. Los detalles del cálculo se presentan en el apéndice B.2.

Las ecuaciones autoconsistentes que resultan de la aproximación son

$$\begin{aligned} -4(\epsilon_\pi - \epsilon_2 + \lambda_z) &= \frac{2}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_\pi}{\partial \tilde{s}_\pi^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_\pi^2 + \lambda_\pi^2}{D^2} \right) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_z}{\partial \tilde{s}_\pi^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_z^2 + \lambda_z^2}{D^2} \right) \\ -2(\epsilon_z - \epsilon_2 + \lambda_\pi) &= \frac{2}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_\pi}{\partial \tilde{s}_z^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_\pi^2 + \lambda_\pi^2}{D^2} \right) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_z}{\partial \tilde{s}_z^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_z^2 + \lambda_z^2}{D^2} \right). \end{aligned} \quad (4.8)$$

con

$$\begin{aligned} \lambda_\pi &= \frac{\tilde{\Delta}_\pi}{\tan \left[\frac{\pi}{4} (1 - 2\tilde{s}_z^2) \right]}, \\ \lambda_z &= \frac{\tilde{\Delta}_z}{\tan \left[\frac{\pi}{2} (1 - 4\tilde{s}_\pi^2) \right]}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

donde λ_ν son los multiplicadores de Lagrange introducidos por la restricción al subespacio de operadores físicos, \tilde{s}_ν son los operadores bosónicos en campo medio, D es el ancho de la banda de electrones de conducción y $\tilde{\Delta}_\nu = \pi \rho_\nu \tilde{V}_\nu^2$ es el semiancho de la resonancia relacionada con la simetría ν (que es una medida de la temperatura de Kondo correspondiente). Este último depende de la hibridación V_ν y de los operadores bosónicos en campo medio de la forma

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_\pi &= \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \tilde{b}^2 \tilde{s}_z^2 (1 - 3.0858 \tilde{b}^2)^{-1} \Delta_\pi, \\ \tilde{\Delta}_z &= 4 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \tilde{b}^2 \tilde{s}_\pi^2 (1 - 0.1716 \tilde{b}^2)^{-1} \Delta_z, \end{aligned} \quad (4.10)$$

con $\Delta_\nu = \pi \rho_\nu V_\nu$ y

$$\tilde{b}^2 = \frac{1 - 4\tilde{s}_\pi^2 - 2\tilde{s}_z^2}{6}, \quad (4.11)$$

En donde se ha utilizado el formalismo implementado por Kotliar y Ruckenstein [50] de tal manera que se recuperen los exponentes esperados en los límites $V_\pi = 0$ y $V_z = 0$ (ver apéndice B.2). Para $V_\pi = 0$, $\tilde{\Delta}_\pi = 0$, se obtiene

$$\tilde{\Delta}_z(V_\pi = 0) = D \exp \left[\frac{\pi(\epsilon_2 - \epsilon_x)}{\Delta_z} \right], \quad (4.12)$$

y para $V_z = 0$, $\tilde{\Delta}_z = 0$ se obtiene

$$\tilde{\Delta}_\pi(V_z = 0) = \frac{D}{\sqrt{2}} \exp \left[\frac{\pi(\epsilon_2 - \epsilon_z)}{2\Delta_\pi} \right], \quad (4.13)$$

En el caso en donde ambas hibridaciones son distintas de cero ($V_\pi, V_z \neq 0$), se resuelve numéricamente la ecuación autoconsistente (4.10) para encontrar los valores de $\tilde{\Delta}_\nu$.

Conductancia diferencial teórica e interacción entre los picos Kondo

Una vez establecido el modelo de campo medio para determinar las escalas energéticas, se calcula la conductancia diferencial teórica ajustando los parámetros Δ_ν y los elementos de matriz de hibridación con la punta del STM. En este caso, $G(V)$ tiene que tener en cuenta los acoplamientos de la punta con los orbitales con simetría π y z^2 tanto en la molécula como en el metal. Esto se puede escribir de la forma

$$G(V) = \sum_{\nu\sigma} \alpha_\nu \rho_{h\nu\sigma}(-eV), \quad (4.14)$$

donde α_ν son coeficientes, el signo en eV da cuenta de la representación de huecos y $\rho_{h\nu\sigma}$ es la densidad espectral de los estados mezcla. Esta densidad espectral es la que se muestra en la Ec. (1.37) con la diferencia de que en el presente caso no estamos considerando la contribución de los estados de la superficie de forma separada. Teniendo en cuenta esto último, los operadores de creación de un hueco en la punta tienen la forma

$$h_{\nu\sigma}^\dagger = p_1^\nu c_{\nu\sigma}^\dagger + p_2^\nu d_{\nu\sigma}^\dagger, \quad (4.15)$$

donde se supone que p_1^ν y p_2^ν dan cuenta del acoplamiento cuando la punta se coloca sobre la impureza $\mathbf{r}_t = \mathbf{r}_i$.

La densidad espectral de los estados mezcla es proporcional a la parte imaginaria de su función de Green. Esta función de Green, como se muestra en la Ec. (1.37), puede escribirse como

$$\begin{aligned} G_{h\nu\sigma}(\omega) &= (p_1^\nu)^2 G_{c\nu\sigma}^0(\omega) + \Delta G_{h\nu\sigma}(\omega), \\ \Delta G_{h\nu\sigma}(\omega) &= F^2(\omega) G_{d\nu\sigma}(\omega), \\ F(\omega) &= p_1^\nu G_{c\nu\sigma}^0(\omega) + p_2^\nu, \end{aligned} \quad (4.16)$$

con

$$G_{c\nu\sigma}^0(\omega) = \rho_\nu \left[\ln \left(\frac{\omega + D}{\omega - D} \right) \right]. \quad (4.17)$$

y $G_{d\nu\sigma}(\omega)$ son las funciones de Green para los electrones de la molécula con simetría ν

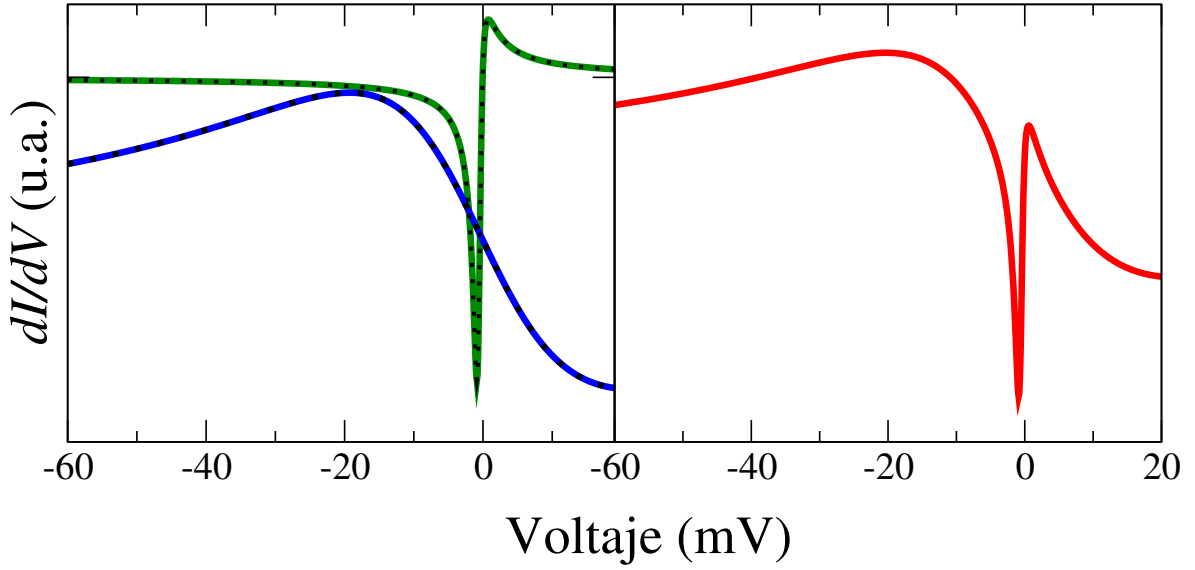


Figura 4.6: Derecha: Contribución total de la impureza a la conductancia diferencial $\Delta G(V)$ [Ec. (4.16)] en función del voltaje de bias V . Izquierda: La curva verde (con una depresión) corresponde a la antirresonancia angosta debida a la contribución de los orbitales con simetría π . La curva azul (sin depresión) corresponde a la contribución de los orbitales con simetría z^2 . Los parámetros del ajuste son $\Delta_\pi = 0.20$ eV, $\Delta_z = 1.12$ eV, $B_\pi = 0.32$, $K_\pi = 0.078$, $B_z = 0.21$, $K_z = -0.95$. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes obtenidos usando funciones Fano (ver texto).

y son proporcionales a las funciones de Green de los operadores pseudofermiónicos $f_{\nu\sigma}$ obtenidas en la SBMFA [ver Ec. (B.19) del apéndice B.2].

El cambio en la conductancia diferencial $G(V)$ después de introducir la molécula puede escribirse como

$$\begin{aligned} \Delta G(V) \sim & -\text{Im} \left\{ B_\pi (\ln[(\omega + D)/(\omega - D)] + K_\pi)^2 G_{f\pi\sigma}(\omega) \right. \\ & \left. + B_z (\ln[(\omega + D)/(\omega - D)] + K_z)^2 G_{fz\sigma}(\omega) \right\}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

con $\omega = -eV$, $B_\nu = (\rho_\nu p_1^\nu)^2 / \pi$ y $K_\nu = p_2^\nu / (\rho_\nu p_1^\nu)$.

En la Fig. 4.6 se presenta la conductancia diferencial obtenida con la Ec. (4.18) usando Δ_ν , B_ν y K_ν como parámetros libres para relacionarlo con el espectro obtenido experimentalmente. Los valores de los semianchos de las resonancias son $\tilde{\Delta}_\pi = 0.611$ meV y $\tilde{\Delta}_z = 20.4$ meV, e indican las dos escalas de energía diferentes para el apantallamiento de los espines localizados π y z^2 respectivamente.

También se realizó un ajuste de los resultados obtenidos con dos formulas de Fano multiplicadas por un coeficiente I_ν que da cuenta de la intensidad de cada una de ellas de la forma

$$G(V) = \sum_{\nu} I_{\nu} F_{\nu}(eV), \quad (4.19)$$

con el objetivo de comparar estos con los resultados de Minamitani *et al.* (ver Fig. 4.5). Los resultados que se obtienen son

$$\begin{aligned} I_{\pi} &= 16.6, q_{\pi} = 0.436, \omega_K^{\pi} = -0.618 \text{ meV}, \Gamma_{\pi} = 0.611 \text{ meV}, \\ I_z &= 7.13, q_z = -1.13, \omega_K^z = -1.23 \text{ meV}, \Gamma_z = 20.4 \text{ meV}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Los valores obtenidos del ajuste de los resultados de la SBMFA generalizada son muy similares a los obtenidos mediante el ajuste del espectro experimental realizado por Minamitani *et al.* ($q_{\pi} = 0.45$, $\omega_K^{\pi} = -0.19 \text{ meV}$, $\Gamma_{\pi} = 0.61 \text{ meV}$ para la simetría π y $q_z = -1.14$, $\omega_K^z = -9.62 \text{ meV}$ y $\Gamma_z = 20.0 \text{ meV}$ para la simetría z^2) [45]. Sin embargo, se encuentra una discrepancia en la posición de ambos picos ω_K^{ν} . Esta variación puede entenderse en términos de fluctuaciones de carga si se adiciona la posibilidad de tener configuraciones con más de dos huecos repartidos en estos orbitales. Esto se hizo para describir la antiresonancia de menor energía mediante un modelo efectivo. Implementando la idea de Kotliar y Ruckenstein en una SBMFA de tal manera que se reproduce el límite de alta interacción ($U \rightarrow \infty$) y el límite no interactuante ($U = 0$), se resuelve para una ocupación $n_{d\pi}$ y una repulsión coulombiana U arbitrarias. Como resultado, se encuentra que la posición de la antiresonancia se desplaza hacia el nivel de Fermi [48].

En la Fig. 4.7 se presenta la variación de las dos temperaturas de Kondo cuando cambia la hibridación entre los electrones localizados y de conducción con simetría π . En un principio, uno esperaría que $\tilde{\Delta}_z$ no cambie y $\tilde{\Delta}_{\pi}$ crezca exponencialmente. Lo primero se produce para valores pequeños de Δ_{π} debido a que es al menos un orden de magnitud inferior que Δ_z . A medida que esta magnitud se vuelve comparable, la escala Kondo para la simetría z^2 decrece considerablemente. Además, considerando la escala de Kondo para la simetría π , para Δ_{π} pequeños ésta es varios ordenes de magnitud más chica que lo que uno espera para un modelo $SU(4)$, debido al factor $1/2$ extra en el exponente.

En la Fig. 4.8 se muestra, para ambas escalas Kondo, el efecto de cambiar la magnitud de la hibridación de los estados con simetría z^2 . La competición entre los diferentes canales afecta a sus correspondientes escalas de manera similar al caso anterior.

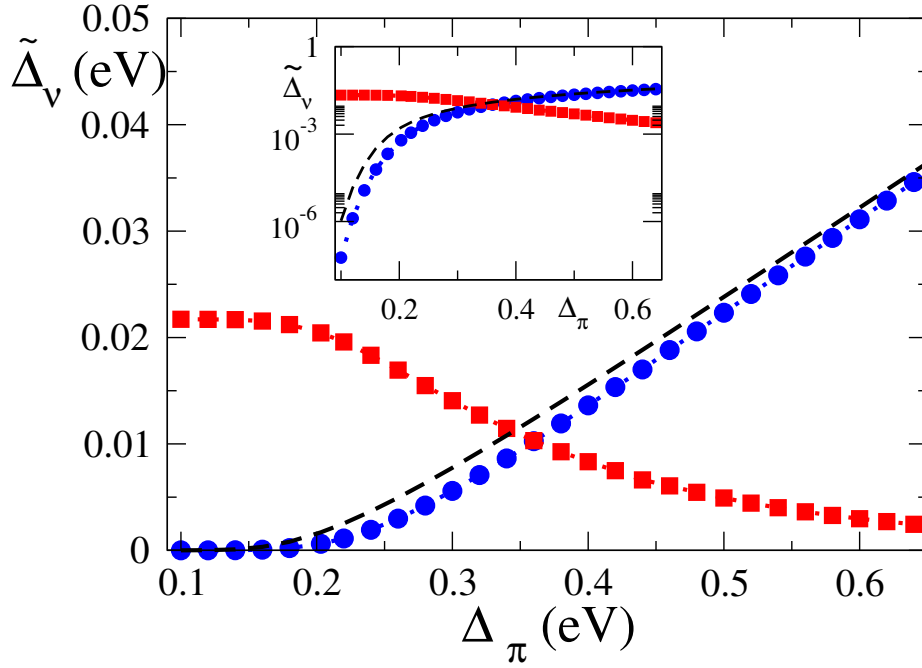


Figura 4.7: Variación de la temperatura de Kondo $\tilde{\Delta}_\nu$ en función de $\Delta_\pi = \pi\rho_\pi V_\pi^2$ para $\Delta_z = 1.12$. El subíndice ν denota las simetrías $\pi = (xz, yz)$ (círculos azules) y z^2 (cuadrados rojos). La línea discontinua negra es la variación correspondiente en el caso el cual la hibridación con el orbital $3d_z$ con los electrones de conducción es cero ($V_z = 0$). El recuadro interior muestra los resultados en escala logarítmica.

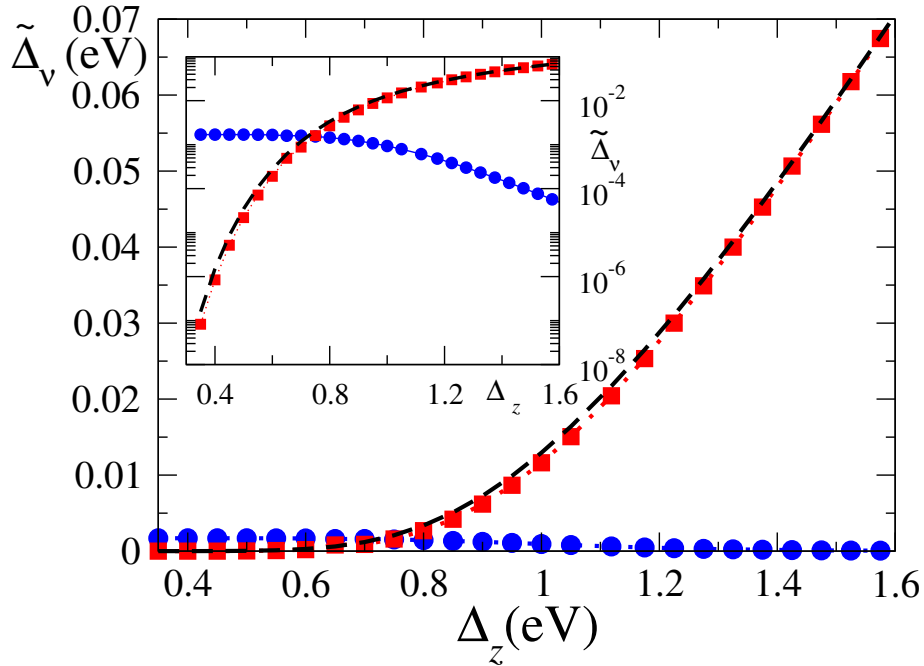


Figura 4.8: Lo mismo que en la Fig. 4.7 en función de $\Delta_z = \pi\rho_z V_z^2$ para $\Delta_\pi = 0.2$ eV. La línea discontinua negra es la variación con Δ_z correspondiente al caso $V_\pi = 0$.

4.6. Conclusiones y comentarios

- Los comportamientos espectrales del sistema FePc en la configuración *sobre átomo* pueden explicarse en términos de un modelo de Anderson generalizado en donde dos tripletes con degeneración orbital se hibridizan con tres dobletes de mayor energía a través de tres canales de conducción. Los tripletes contienen un hueco en el orbital con simetría z^2 y otro en el orbital degenerado con simetría π . Los dobletes tienen un hueco repartido entre cualquiera de esos tres orbitales. La conductancia diferencial que resulta consiste en una resonancia ancha que tiene que ver con los orbitales hibridizados con simetría z^2 y una antiresonancia angosta debida a los orbitales hibridizados con simetría π .
- El resultado que proporciona el estudio del límite de acoplamiento fuerte permite concluir que el estado fundamental es un singlete no degenerado y, entonces, el sistema es un líquido de Fermi. Esto habilita la descripción del hamiltoniano en términos de una SBMFA generalizada, la cual recupera los límites en donde una de las dos hibridaciones V_ν es cero. Por otro lado, NCA no puede ser utilizada en este caso porque no da un resultado compatible con un líquido de Fermi. Otro método que es muy confiable es el NRG, pero el mismo pierde exactitud de forma exponencial con el número de canales involucrados.
- Los parámetros obtenidos con el ajuste del resultado teórico con las funciones Fano son muy similares al ajuste de los experimentos, con la salvedad de la posición de la resonancia (antiresonancia), la cual presenta una variación de -8.39 (0.428) meV. Los parámetros obtenidos son $q_\pi = 0.436$, $\omega_K^\pi = -0.618$ meV, $\Gamma_\pi = 0.611$ meV para la simetría π y $q_z = -1.13$, $\omega_K^z = -1.23$ meV y $\Gamma_z = 20.4$ meV para la simetría z^2 , mientras que el ajuste de la dI/dV experimental de Minamitani da $q_\pi = 0.45$, $\omega_K^\pi = -0.19$ meV, $\Gamma_\pi = 0.61$ meV para la simetría π y $q_z = -1.14$, $\omega_K^z = -9.62$ meV y $\Gamma_z = 20.0$ meV para la simetría z^2 . Si bien la variación en las posiciones de los picos para ambas simetrías es un detalle menor para las conclusiones que se obtienen del modelo, pueden entenderse en términos de fluctuaciones de carga generadas por una repulsión coulombiana finita y puede mejorarse agregando la configuración con tres huecos en la SBMFA. Esto mismo se realizó para la antirresonancia angosta, pero no se muestra en esta tesis [48].
- Los parámetros B_ν y K_ν y q_ν que resultan de los ajustes indican la siguiente importancia en un orden decreciente respecto a la magnitud de los acoplamientos con la punta del STM: $3d_{z^2}$, c_{z^2} , c_π , $3d_\pi$. La importancia de la simetría z^2 se entiende atendiendo a su distribución espacial, dado que la misma apunta en la dirección de la punta. La presencia de una antiresonancia en lugar de una resonancia en la contribución de los orbitales π indica que el acoplamiento entre

la punta y los huecos de conducción c_π es más importante que el acoplamiento con los huecos d_π . Esto también se observa en los resultados del sistema Co sobre Ag(111) que se presenta en el capítulo 3.

- El estudio teórico de la variación de las escalas de Kondo en términos de cambios de la magnitud de las hibridaciones V_ν indican que ambas escalas no son separables sino que sus respectivas magnitudes dependen entre sí debido a la competencia de ambos efectos. Los modelos previos para el sistema experimental que incluían solo el orbital π para describir la antirresonancia de baja energía se basaban en un modelo $SU(4)$. Sin embargo, aquí se encuentra que las reglas de Hund reducen la simetría a un modelo $SU(2) \times SU(2)$ y la temperatura de Kondo es bastante menor.

Capítulo 5

Conclusiones generales

En este capítulo se presentan las conclusiones y los conceptos más importantes que subyacen de la presente tesis.

- Los cambios producidos en la conductancia diferencial observada experimentalmente debido al confinamiento generado por la presencia de átomos colocados sobre superficies metálicas se pueden explicar con un modelo efectivo no interactuante. Este modelo tiene en cuenta un potencial atractivo en las posiciones de estos átomos sumado a una hibridación entre el nivel atómico y los estados superficiales y volumétricos. En ese sentido, el mismo se basa en las características de las propagaciones de los estados sobre la superficie, particularmente respecto a las diferentes extensiones de los estados superficiales y volumétricos.

Se estudia el caso particular de resonadores de paredes paralelas conformadas por átomos de cobalto colocados sobre una superficie (111) de plata y se ajustan los resultados experimentales con el modelo. El resultado permite tener en cuenta la contribución de los estados de volumen y superficie a la conductancia diferencial en las cercanías de dicho resonador.

- Se demuestra que la presencia de un escalón en la densidad de estados superficial en energías D_s^i cercanas a la energía de Fermi, la cual se presenta en algunas superficies metálicas usualmente utilizadas en la medición del efecto Kondo, tiene relevancia en la escala T_K .

A partir de una extensión del “poor man’s scaling” y la aproximación “non-crossing” de modo que se tienen en cuenta las características de la banda, se obtiene una ley de potencias que permite estimar las hibridaciones relativas entre superficie y volumen a partir de la variación de T_K con D_i^s . Se obtiene un acuerdo exacto entre estas dos aproximaciones en el caso en donde D_i^s no es comparable con T_K , lo que da cuenta de que la fórmula analítica obtenida con “poor man’s

scaling” describe correctamente la dependencia de T_K con los parámetros del modelo.

Por otro lado, si bien la aproximación de bosones esclavos en campo medio reproduce correctamente el orden de magnitud de T_K , la variación con la posición D_i^s presenta discrepancias. Además, el grupo de renormalización numérico resulta un método costoso en este caso debido a que la discretización logarítmica no permite estimar de manera eficaz la presencia del escalón.

- El sistema Co/Ag(111) puede caracterizarse por un hamiltoniano de Anderson $SU(4)$ mediante un análisis de la simetría local y observaciones experimentales.

A partir de mediciones experimentales de la conductancia, se desarrolla un modelo que permite demostrar que la densidad de los estados superficiales (ρ_s) no es marginal en la magnitud de T_K . Además, se muestra que la posición del fondo de la banda de estos estados [a $D_i^s = -67$ meV para la superficie (111) de la plata] es imprescindible para una correcta caracterización de las variaciones de T_K producidas por los cambios en ρ_s . Se obtiene una cota inferior para la contribución relativa para el valor correspondiente a una superficie limpia Δ_s^0 de $R = \Delta_s^0/\rho_b = 0.27$, muy por encima de resultados obtenidos en sistemas similares.

- El sistema FePc/Au(111) puede caracterizarse por un hamiltoniano de Anderson de tres canales cuando la molécula se posiciona en una configuración *sobre átomo* a partir de un análisis de la simetría del sistema. En este modelo, dos tripletes con degeneración orbital se hibridizan con tres dobletes de mayor energía.

Un análisis del sistema en el límite de acoplamiento fuerte permite afirmar que el estado fundamental es un singlete. A partir de ello, se desarrolla una aproximación de bosones esclavos en campo medio generalizada que permite describir las características del espectro experimental, el cual muestra una antiresonancia angosta a bajas energías montada sobre una resonancia ancha. Esta forma tan característica deviene de dos escalas Kondo diferentes. El resultado permite analizar la magnitud de los acoplamientos de la punta del microscopio de efecto túnel con los electrones de la impureza y del baño en sus distintas simetrías. Además, el modelo desarrollado demuestra que estas escalas no pueden tratarse por separado, sino que son interactuantes.

Apéndice A

Poor man's scaling

La aproximación “poor man's scaling” consiste en el cálculo del término de intercambio entre el espín localizado y los electrones de conducción mediante la eliminación progresiva de las excitaciones virtuales en los bordes de la banda de conducción δD , como se muestra en la Fig. A.1. Para ello, partimos de la interacción efectiva del hamiltoniano de Kondo en su expresión más sencilla, en donde se tiene una impureza magnética con espín 1/2 y sin degeneración orbital

$$H_K = J \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(S^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} + S^- c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} + S^z (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}) \right), \quad (\text{A.1})$$

donde J viene dado por las Ecs. (2.24) y (2.26). Se calcula la corrección a orden más bajo (J^2). Nótese que aquí los operadores del espín de conducción tienen un factor 2 respecto a los usuales por lo que el término de intercambio J tiene un factor 1/2 respecto de la definición usual.

El proceso de eliminación de los procesos de excitación que caen en los bordes de la banda de conducción se lleva a cabo para derivar un término de interacción efectiva que tenga en cuenta estas excitaciones. A diferencia del caso usual [1], la presencia del

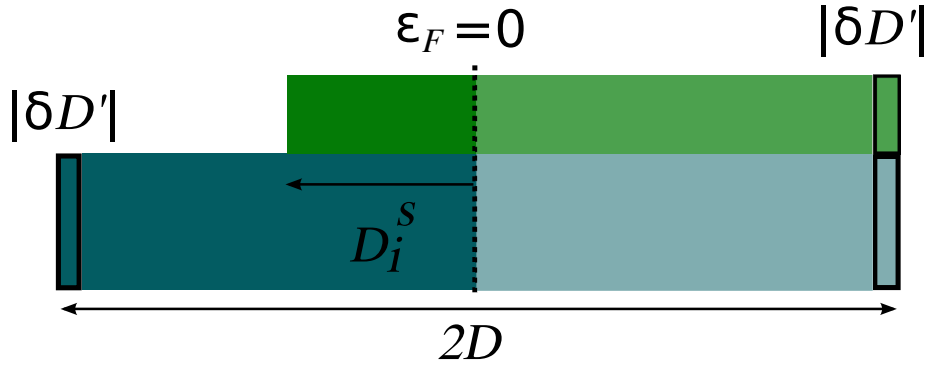


Figura A.1: Esquema de la banda de conducción en donde se eliminan los procesos de excitación que se producen en los bordes de la banda $|\delta D|$.

escalón da lugar a que la densidad de estados del borde inferior de la banda tiene un valor de ρ_b , mientras que para la banda superior es de $\rho_b + \tilde{\rho}_s$. La densidad superficial renormalizada $\tilde{\rho}_s$ está definida por la Ec. (2.25), de modo que el término J es el mismo para los estados de volumen y de superficie. Esto da lugar a una ecuación diferencial modificada de la forma

$$\frac{dJ}{d \ln D'} = -(2\rho_b + \tilde{\rho}_s)J^2. \quad (\text{A.2})$$

Integrando la Ec. (A.2), se puede obtener una expresión para el término de acoplamiento en la energía a la cual aparece el escalón $J(|D_i^s|)$

$$D \exp \left[-\frac{1}{(2\rho_b + \tilde{\rho}_s)J} \right] = |D_i^s| \exp \left[-\frac{1}{(2\rho_b + \tilde{\rho}_s)J(|D_i^s|)} \right]. \quad (\text{A.3})$$

Osea que se han integrado los estados de la banda hasta D_i^s . A partir de aquí, el escalón desaparece y el problema se reduce al usual. La expresión para la temperatura de Kondo para un ancho de banda $|D_i^s|$ y una interacción $J(|D_i^s|)$

$$T_K \simeq |D_i^s| \exp \left[-\frac{1}{2\rho_c J(|D_i^s|)} \right], \quad (\text{A.4})$$

y considerando que $\rho_c = \rho_b + \tilde{\rho}_s$ para $D_i^s < 0$ y $\rho_c = \rho_b$ para $D_i^s > 0$, puede escribirse una expresión para la temperatura de Kondo.

Para $D_i^s < 0$ se obtiene

$$\begin{aligned} T_K &\simeq |D_i^s|^\nu D^{1-\nu} \exp \left[-\frac{1}{2J(\rho_b + \tilde{\rho}_s)} \right], \\ \nu &= \frac{\Delta_s}{2(\Delta_b + \Delta_s)}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

y para $D_i^s > 0$

$$\begin{aligned} T_K &\simeq (D_i^s)^{-\mu} D^{1+\mu} \exp \left[-\frac{1}{2J\rho_b} \right], \\ \mu &= \frac{\Delta_s}{2\Delta_b}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Por otro lado, la interacción J cumple la siguiente relación en términos de los parámetros del modelo [ver Ecs. (2.24) y (2.26)]

$$\begin{aligned}
\frac{1}{J\rho_b} &= \frac{\pi}{\Delta_b U} [-\epsilon_d(\epsilon_d + U) - (2\epsilon_d + U)x - x^2], \\
\text{con } x &= \frac{\Delta_s}{\pi} \ln \frac{|D_i^s|}{D}.
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Si $|D_i^s|$ no es muy chico respecto al ancho de la banda D , en el límite de Kondo ($\Delta \ll U + \epsilon_d, \epsilon_d$) se puede despreciar la contribución cuadrática (x^2) en comparación a los dos primeros términos del corchete. Usando esta aproximación y reemplazando Ec. (A.7) en las Ecs. (A.4) y (A.5) se obtiene

$$\begin{aligned}
T_K &\simeq |D_i^s|^\eta D^{1-\eta} \exp \left[\frac{\pi \epsilon_d (\epsilon_d + U)}{2U(\Delta_b + \Delta_s)} \right], \\
\eta &= \frac{\Delta_s}{(\Delta_b + \Delta_s)} \left(1 + \frac{\epsilon_d}{U} \right), \text{ si } D_i^s < 0. \\
T_K &\simeq (D_i^s)^\zeta D^{1-\zeta} \exp \left[\frac{\pi \epsilon_d (\epsilon_d + U)}{2U\Delta_b} \right], \\
\zeta &= \frac{\Delta_s \epsilon_d}{\Delta_b U}, \text{ si } D_i^s > 0.
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Apéndice B

Expresiones generalizadas de la aproximación de bosones esclavos en campo medio

B.1. Para un escalón en la densidad de estados de conducción

En esta sección se presentan las expresiones de la aproximación de bosones esclavos en campo medio para el hamiltoniano (2.17) extendiendo el formalismo desarrollado por Coleman [51] al caso de una densidad de estados escalonada. Para ello, se introducen operadores bosónicos \tilde{b}^\dagger para el estado d_σ^\dagger en la representación fermiónica de la siguiente manera

$$d_\sigma^\dagger = f_\sigma^\dagger \tilde{b}, \quad (\text{B.1})$$

donde f_σ^\dagger es un operador fermiónico que crea un electrón en el espacio de partículas auxiliares y \tilde{b} es un operador bosónico. Estos operadores cumplen

$$\begin{aligned} |0\rangle &\leftrightarrow \tilde{b}^\dagger |0'\rangle \\ d_\sigma^\dagger |0\rangle &\leftrightarrow f_\sigma^\dagger |0'\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

En el límite de alta interacción ($U \rightarrow \infty$), el hamiltoniano puede escribirse como

$$H = \epsilon_d \sum_\sigma f_\sigma^\dagger f_\sigma + \sum_k \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{ck\sigma} V_k^c \left(f_\sigma^\dagger \tilde{b} c_{k\sigma} + \text{H.c.} \right), \quad (\text{B.3})$$

con $c = b, s$. Además, se establece la siguiente condición de contorno que restringe el espacio de Hilbert al subespacio de operadores físicos con una o cero partículas

ocupando el nivel localizado.

$$1 = \sum_{\sigma} f_{\pi\sigma}^{\dagger} f_{\pi\sigma} + \tilde{b}^{\dagger} \tilde{b}. \quad (\text{B.4})$$

Considerando la aproximación de campo medio para los operadores bosónicos $\tilde{b}^{\dagger} = \tilde{b} = \tilde{b}_0$, el problema se mapea a un hamiltoniano no interactuante del tipo

$$H_{\text{MFA}} = (\epsilon_d + \lambda) \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_k \epsilon_{ck\sigma} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \tilde{V}_k^c \left(f_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \text{H.c.} \right) + \lambda(\tilde{b}_0^2 - 1), \quad (\text{B.5})$$

donde λ es el multiplicador de Lagrange que introduce la restricción (B.4) y $\tilde{V}_k^c = \tilde{b}_0 V_k^c$.

Recordando que se está suponiendo que ρ_b (ρ_s) es constante y se extiende desde $-D$ a D (D_s^i a D), la función de Green de los fermiones puede escribirse como

$$G_{f\sigma}(\omega) = \langle \langle f_{\sigma}^{\dagger}; f_{\sigma} \rangle \rangle = \frac{1}{\left(\omega - \epsilon_d - \lambda - \tilde{\Lambda}_s(\omega) \right) + i \left(\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(\omega) \right)}, \quad (\text{B.6})$$

con

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_b &= \tilde{b}_0^2 \Delta_b \\ \tilde{\Delta}_s(\omega) &= \tilde{b}_0^2 \Delta_s \theta(\omega - D_s^i) \\ \tilde{\Lambda}_s(\omega) &= -\frac{\tilde{b}_0^2 \Delta_s}{\pi} \ln \left(\frac{D - \omega}{|D_s^i - \omega|} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Definimos $\tilde{\Delta} = \tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(0)$ como la temperatura de Kondo.

Utilizando esta función de Green, el cambio en la energía al agregar la impureza puede evaluarse como [1]

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_d &= \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-D}^0 d\omega \ln [-G_{f\sigma}(\omega)] + \lambda(\tilde{b}_0^2 - 1) \\ &= \frac{2}{\pi} \int_{-D}^0 d\omega \text{ArcTan} \left(\frac{\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(\omega)}{\omega - \epsilon_d - \lambda - \tilde{\Lambda}_s(\omega)} \right) + \lambda(\tilde{b}_0^2 - 1). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Minimizando la Ec. (B.8) respecto a λ y \tilde{b}_0^2 se obtiene

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta \epsilon_d}{\partial \lambda} &= \frac{2}{\pi} \int_{-D}^0 d\omega \frac{\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(\omega)}{\left[\omega - \epsilon_d - \lambda - \tilde{\Lambda}_s(\omega)\right]^2 + \left[\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(\omega)\right]^2} + (\tilde{b}_0^2 - 1) \\
\frac{\partial \Delta \epsilon_d}{\partial \tilde{b}_0^2} &= \frac{2}{\pi} \int_{-D}^0 d\omega \frac{[\Delta_b + \Delta_s(\omega)] \left(\omega - \epsilon_d - \lambda - \tilde{\Lambda}_s(\omega)\right) + [\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(\omega)] \Lambda_s}{\left[\omega - \epsilon_d - \lambda - \tilde{\Lambda}_s(\omega)\right]^2 + \left[\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s(\omega)\right]^2} + \lambda.
\end{aligned}
\tag{B.9}$$

Este sistema de ecuaciones autoconsistentes se resuelve numéricamente. En este caso, se tiene que $\Delta_s(\omega) = \Delta_s$ y $\Lambda_s(\omega) = 0$. En el límite de Kondo ($n_f \rightarrow 1$), se obtiene $(\epsilon_d + \lambda)/(\tilde{\Delta}_b + \tilde{\Delta}_s) \rightarrow 0$. En este caso, es posible obtener una solución analítica para la temperatura de Kondo:

$$T_K \equiv \tilde{b}_0^2(\Delta_b + \Delta_s) = D \exp \left[\frac{-\pi \epsilon_d}{2(\Delta_b + \Delta_s)} \right], \tag{B.10}$$

por lo que $\lambda \sim -\epsilon_d$ y \tilde{b}_0^2 dado por la Ec. (B.10) resultan buenas semillas para inicializar una búsqueda adiabática de la solución de la Ec. (B.9) para todo D_s^i .

B.2. Para un hamiltoniano de Anderson de tres canales

En esta sección se presentan las ecuaciones para un hamiltoniano de Anderson de tres canales en la aproximación de bosones esclavos en campo medio utilizadas para resolver el sistema FePc/Au(111) del capítulo 4.

Se introducen operadores bosónicos para cada uno de los estados en la descripción fermiónica. En esta representación, se puede escribir los dobletes usando bosones $s_{\nu\sigma}^\dagger$ que corresponden a estados ocupados por un hueco con simetría ν de la forma

$$\begin{aligned}
|\pi; \sigma\rangle &\leftrightarrow f_{\pi\sigma}^\dagger s_{\pi\sigma}^\dagger |0\rangle \\
|z^2; \sigma\rangle &\leftrightarrow f_{z\sigma}^\dagger s_{z\sigma}^\dagger |0\rangle,
\end{aligned}
\tag{B.11}$$

donde $f_{\pi\sigma}^\dagger$ ($f_{z\sigma}^\dagger$) es un operador fermionico que crea un hueco con simetría π (z^2). Los tripletes se representan usando bosones $b_{\pi M}^\dagger$ para estados doblemente ocupados por huecos con simetría π y proyección de espín M

$$\begin{aligned}
 |\pi, z^2; 1\rangle &\leftrightarrow b_{\pi 1}^\dagger f_{\pi \uparrow}^\dagger f_{z \uparrow}^\dagger |0\rangle \\
 |\pi, z^2; 0\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} b_{\pi 0}^\dagger (f_{\pi \uparrow}^\dagger f_{z \downarrow}^\dagger + f_{\pi \downarrow}^\dagger f_{z \uparrow}^\dagger) |0\rangle \\
 |\pi, z^2; -1\rangle &\leftrightarrow b_{\pi -1}^\dagger f_{\pi \downarrow}^\dagger f_{z \downarrow}^\dagger |0\rangle,
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

En esta representación, el hamiltoniano se puede escribir como

$$\begin{aligned}
 H = & \epsilon_\pi \sum_{\pi\sigma} s_{\pi\sigma}^\dagger s_{\pi\sigma} + \epsilon_z \sum_{\sigma} s_{z\sigma}^\dagger s_{z\sigma} + \epsilon_2 \sum_{\pi M} b_{\pi M}^\dagger b_{\pi M} \\
 & + V_\pi \sum_{\pi\sigma} \left[f_{\pi\sigma}^\dagger c_{\pi\sigma} \left(b_{\pi 2\sigma}^\dagger s_{z\sigma} + \frac{1}{\sqrt{2}} b_{\pi 0}^\dagger s_{z\bar{\sigma}} \right) O_\pi + \text{H.c.} \right] \\
 & + V_z \sum_{\pi\sigma} \left[f_{z\sigma}^\dagger c_{z\sigma} \left(b_{\pi 2\sigma}^\dagger s_{\pi\sigma} + \frac{1}{\sqrt{2}} b_{\pi 0}^\dagger s_{\pi\bar{\sigma}} \right) O_z + \text{H.c.} \right],
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

con las siguientes condiciones de contorno que restringen el espacio de Hilbert al subespacio de operadores físicos.

$$\begin{aligned}
 1 &= \sum_{\sigma} \left(\sum_{\pi} s_{\pi\sigma}^\dagger s_{\pi\sigma} + s_{z\sigma}^\dagger s_{z\sigma} \right) + \sum_{\pi M} b_{\pi M}^\dagger b_{\pi M}, \\
 f_{\pi\sigma}^\dagger f_{\pi\sigma} &= s_{\pi\sigma}^\dagger s_{\pi\sigma} + b_{\pi 2\sigma}^\dagger b_{\pi 2\sigma} + \frac{1}{2} b_{\pi 0}^\dagger b_{\pi 0}, \\
 f_{z\sigma}^\dagger f_{z\sigma} &= s_{z\sigma}^\dagger s_{z\sigma} + \sum_{\pi} \left(b_{\pi 2\sigma}^\dagger b_{\pi 2\sigma} + \frac{1}{2} b_{\pi 0}^\dagger b_{\pi 0} \right).
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

Los subíndices $\bar{\sigma}$ se refieren a la proyección de espín opuesta a σ . Los operadores O_ν se introducen basados en el formalismo de Kotliar y Ruckenstein [50], originalmente implementados para la resolución del hamiltoniano de Anderson con U finito en el marco de la formulación con bosones esclavos en campo medio. Estos operadores son equivalentes a la identidad en el subespacio físico, pero introducen cambios en la aproximación de campo medio. Con este formalismo, se pueden recuperar los límites correctos para las temperaturas de Kondo en los límites en donde V_π o V_z tienden a cero. Estos operadores tienen la forma

$$O_\nu = \left(1 - A_\nu \sum_{\pi M} b_{\pi M}^\dagger b_{\pi M} \right)^{-1/2}. \tag{B.15}$$

donde A_ν es una constante.

Tomando la aproximación de campo medio (que consiste en reemplazar los operadores bosónicos por escalares) y teniendo en cuenta que en esta representación los

bosones no dependen de la proyección del espín (debido a la simetría esperada para el estado fundamental calculado en el límite de alta interacción), se puede reemplazar $s_{\pi\sigma}^\dagger \rightarrow \tilde{s}_\pi$, $s_{z\sigma}^\dagger \rightarrow \tilde{s}_z$, y $b_{\pi M}^\dagger \rightarrow \tilde{b}$.

Por otro lado, utilizando la primera condición de la Ec. (B.14) se puede expresar el bosón \tilde{b}_π en función de los bosones \tilde{s}_π y \tilde{s}_z de la forma

$$\tilde{b} = \left(\frac{1 - 4\tilde{s}_\pi^2 - 2\tilde{s}_z^2}{6} \right)^{1/2}, \quad (\text{B.16})$$

y las otras dos condiciones toman la forma $f_{\pi\sigma}^\dagger f_{\pi\sigma} = 1/4 - \tilde{s}_z^2/2$ y $f_{z\sigma}^\dagger f_{z\sigma} = 1/2 - 2\tilde{s}_\pi^2$.

De esta manera, el hamiltoniano en la aproximación de campo medio puede escribirse como

$$\begin{aligned} H_{\text{MFA}} = & \epsilon_2 + 4(\epsilon_\pi - \epsilon_2)\tilde{s}_\pi^2 + 2(\epsilon_z - \epsilon_2)\tilde{s}_z^2 \\ & + \lambda_\pi \sum_{\pi\sigma} \left(f_{\pi\sigma}^\dagger f_{\pi\sigma} - \frac{1}{4} + \frac{\tilde{s}_z^2}{2} \right) + \lambda_z \sum_{\sigma} \left(f_{z\sigma}^\dagger f_{z\sigma} - \frac{1}{2} + 2\tilde{s}_\pi^2 \right) \\ & + \tilde{V}_\pi \sum_{\pi\sigma} \left(f_{\pi\sigma}^\dagger c_{\pi\sigma} + \text{H.c.} \right) + \tilde{V}_z \sum_{\pi\sigma} \left(f_{z\sigma}^\dagger c_{z\sigma} + \text{H.c.} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

donde λ_ν son los multiplicadores de Lagrange y

$$\begin{aligned} \tilde{V}_\pi &= \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \tilde{b}\tilde{s}_z \left(1 - 6A_\pi\tilde{b}^2 \right)^{-1/2} V_\pi, \\ \tilde{V}_z &= 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \tilde{b}\tilde{s}_\pi \left(1 - 6A_z\tilde{b}^2 \right)^{-1/2} V_z, \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

donde \tilde{b} viene dado por la Ec (B.16).

H_{MFA} es un hamiltoniano efectivo no interactuante. Suponiendo una densidad de estados constante ρ_ν extendida de $-D$ to D , las funciones de Green de los fermiones toman la forma

$$G_{f\nu\sigma}(\omega) = \langle \langle f_{\nu\sigma}; f_{\nu\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \frac{1}{\omega - \lambda_\nu + i\tilde{\Delta}_\nu}, \quad (\text{B.19})$$

donde $\tilde{\Delta}_\nu$ es una medida de la escala de temperatura T_K^ν para la simetría ν y tiene la forma.

$$\tilde{\Delta}_\nu = \pi\rho_\nu\tilde{V}_\nu^2, \quad (\text{B.20})$$

Los valores de \tilde{s}_ν y λ_ν se obtienen minimizando el cambio en la energía cuando se introduce la impureza. Esta puede obtenerse a partir de las funciones de Green (B.19) y es

$$\begin{aligned}
 \Delta\epsilon &= \epsilon_2 - \lambda_\pi - \lambda_z + 4(\epsilon_\pi - \epsilon_2 + \lambda_z) \tilde{s}_\pi^2 + 2(\epsilon_z - E_2 + \lambda_\pi) \tilde{s}_z^2 + \\
 &+ \frac{4}{\pi} \left[-\tilde{\Delta}_\pi + \frac{\tilde{\Delta}_\pi}{2} \ln \left(\frac{\lambda_\pi^2 + \tilde{\Delta}_\pi^2}{D^2} \right) + \lambda_\pi \arctan \left(\frac{\tilde{\Delta}_\pi}{\lambda_\pi} \right) \right] + \\
 &+ \frac{2}{\pi} \left[-\tilde{\Delta}_z + \frac{\tilde{\Delta}_z}{2} \ln \left(\frac{\lambda_z^2 + \tilde{\Delta}_z^2}{D^2} \right) + \lambda_z \arctan \left(\frac{\tilde{\Delta}_z}{\lambda_z} \right) \right], \tag{B.21}
 \end{aligned}$$

Minimizando la Ec. (B.21) respecto a los multiplicadores de Lagrange se obtiene

$$\begin{aligned}
 \lambda_\pi &= \frac{\tilde{\Delta}_\pi}{\tan \left[\frac{\pi}{4} (1 - 2\tilde{s}_z^2) \right]}, \\
 \lambda_z &= \frac{\tilde{\Delta}_z}{\tan \left[\frac{\pi}{2} (1 - 4\tilde{s}_\pi^2) \right]}, \tag{B.22}
 \end{aligned}$$

mientras que haciendo lo mismo con los \tilde{s}_ν se obtiene

$$\begin{aligned}
 -4(\epsilon_\pi - \epsilon_2 + \lambda_z) &= \frac{2}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_\pi}{\partial \tilde{s}_\pi^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_\pi^2 + \lambda_\pi^2}{D^2} \right) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_z}{\partial \tilde{s}_\pi^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_z^2 + \lambda_z^2}{D^2} \right) \\
 -2(\epsilon_z - \epsilon_2 + \lambda_\pi) &= \frac{2}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_\pi}{\partial \tilde{s}_z^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_\pi^2 + \lambda_\pi^2}{D^2} \right) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial \tilde{\Delta}_z}{\partial \tilde{s}_z^2} \ln \left(\frac{\tilde{\Delta}_z^2 + \lambda_z^2}{D^2} \right). \tag{B.23}
 \end{aligned}$$

Reemplazando la ecuación (B.22) en (B.23), se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (\tilde{s}_ν^2). De esta solución se obtienen las funciones de Green para determinar el espectro.

Los semianchos de la resonancia $\tilde{\Delta}_\nu$ dependen de los operadores bosónicos modificados por los operadores O_ν . Se eligen las constantes A_ν de tal manera que se recuperen los exponentes esperados en los límites $V_\pi = 0$ y $V_z = 0$ (ver capítulo 4). Para $V_\pi = 0$, $\tilde{\Delta}_\pi = 0$, todos los estados tienen al menos un hueco en el orbital π . Esto hace que $\tilde{s}_z = 0$. Entonces, la segunda ecuación en Ec. (B.23) no tiene relevancia y la primera puede resolverse analíticamente en el límite de Kondo $\tilde{s}_\pi \rightarrow 0$. En este límite, $\lambda_\pi \rightarrow 0$ [ver Ecs. (B.22)]. En este caso, se obtiene

$$\tilde{\Delta}_z(V_\pi = 0) = D \exp \left[\frac{\pi(\epsilon_2 - \epsilon_x)}{2\Delta_z} \frac{6(1 - A_z)}{(1 + 1/\sqrt{2})^2} \right], \tag{B.24}$$

con

$$A_z = 1 - \frac{(1 + 1/\sqrt{2})^2}{3} \simeq 0.0286, \tag{B.25}$$

para tener el mismo exponente que en la Ec. (4.3).

Operando de forma análoga para el límite $V_z = \tilde{\Delta}_z = \tilde{s}_\pi = 0$, $\tilde{s}_z \rightarrow 0$ (lo que da $\lambda_x \rightarrow \tilde{\Delta}_\pi$) [ver Ecs. (B.23)], se obtiene

$$\tilde{\Delta}_\pi(V_z = 0) = \frac{D}{\sqrt{2}} \exp \left[\frac{\pi(\epsilon_2 - \epsilon_z)}{2\Delta_\pi} \frac{6(1 - A_z)}{(1 + 1/\sqrt{2})^2} \right], \quad (\text{B.26})$$

con

$$A_\pi = 1 - \frac{(1 + 1/\sqrt{2})^2}{6} \simeq 0.5143 \quad (\text{B.27})$$

para que de el mismo exponente de la Ec. (4.4).

Las ecuaciones autoconsistentes (B.23) se resuelven de forma numérica para obtener los semianchos de la resonancia $\tilde{\Delta}_\nu$. Cabe señalar que las mismas suelen ser inestables ante cambios de la semilla que se utilice. En este caso, no es recomendable utilizar los límites $V_\nu \rightarrow 0$ como condiciones iniciales. En cambio, se utilizó un punto medio ($V_\pi \sim V_z \neq 0$) y se estudió la estabilidad de la solución observando la dependencia de $\Delta\epsilon$. Posteriormente, se hizo tender a cero los parámetros de forma adiabática hacia esos límites para comprobar la solución.

Apéndice C

Límite de acoplamiento fuerte del hamiltoniano de Anderson de tres canales

En esta sección se discute el cálculo realizado para la determinación del estado fundamental del sistema en el límite de acoplamiento fuerte del modelo de tres canales utilizado en el capítulo 4. Esta aproximación consiste en considerar hibridaciones infinitas ($V_\nu \rightarrow \infty$). En este esquema, el sistema equivalente puede verse como el límite de una banda angosta, en donde todos los estados colapsan en la energía de Fermi. El análisis que deviene de este límite da información útil acerca de la naturaleza del estado fundamental del sistema y se encuentra en el marco del cálculo del Grupo de Renormalización desarrollado por Krishna-murthy, Wilkins y Wilson [33, 34].

Comenzamos por analizar el caso completamente simétrico. Para ello, es necesario agregar los tripletes del tipo $|xz, yz; M\rangle$ a la Ec. (4.1), lo que se traduce en sumar a dicho hamiltoniano el siguiente término

$$\begin{aligned} & + \sum_k \sum_{\sigma\sigma'M} V_\pi \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma\sigma' | 1M \rangle \left(c_{xz}^\dagger | yz, \sigma' \rangle \langle xz, yz, M | + \text{H.c.} \right), \\ & - \sum_k \sum_{\sigma\sigma'M} V_\pi \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma\sigma' | 1M \rangle \left(c_{yz}^\dagger | xz, \sigma' \rangle \langle yz, xz, M | + \text{H.c.} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

donde, al igual que en el segundo término de H_{mix} [Ec. (4.1)], los signos se escogen de modo que sean consistentes con la manera de escribir los tripletes $|\nu, \nu'; M\rangle$ con $\nu, \nu' = xz, yz, z^2$ ($\nu' \neq \nu$).

Para simplificar el cálculo, se considera que las hibridaciones son iguales ($V_\pi = V_z = V$) y las energías de los estados tripletes $|\nu, \sigma\rangle$ son las mismas, de tal manera que

$$\epsilon_\pi = \epsilon_z = \epsilon_2 + \epsilon. \quad (\text{C.2})$$

Los estados tripletes y los estados de la banda de conducción pueden escribirse en términos de los operadores de segunda cuantización, los cuales tienen un momento angular $l = 1$ y una proyección $m = 1, 0, -1$. Esto se hace mediante la transformación

$$\begin{aligned} d_{\pm 1\sigma}^\dagger &\leftrightarrow (\mp |xz, \sigma\rangle - i |yz, \sigma\rangle) / \sqrt{2} \\ d_{0\sigma}^\dagger &\leftrightarrow |z^2, \sigma\rangle \\ c_{\pm 1\sigma}^\dagger &\leftrightarrow (\mp c_{xz, \sigma}^\dagger - i c_{yz, \sigma}^\dagger) / \sqrt{2} \\ c_{0\sigma}^\dagger &\leftrightarrow c_{z^2, \sigma}^\dagger, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

donde $d_{m\sigma}^\dagger$ ($c_{m\sigma}^\dagger$) crea un hueco en el nivel localizado (baño de conducción) con proyección m y espín σ .

De esta manera, el hamiltoniano (4.1) puede escribirse de la siguiente manera

$$H = (P_{1d} + P_{2d}) \tilde{H} (P_{1d} + P_{2d}), \quad (\text{C.4})$$

donde

$$\tilde{H} = \epsilon \sum_{m\sigma} d_{m\sigma}^\dagger d_{m\sigma} + V \sum_{m\sigma} (d_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \text{H.c.}), \quad (\text{C.5})$$

y

$$\begin{aligned} P_{1d} &= n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow} - 2n_{d\uparrow}n_{d\downarrow} \\ P_{2d} &= n_{d\uparrow}n_{d\downarrow} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

son los proyectores de los subespacios de una y dos partículas $d_{m\sigma}^\dagger$ en los estados localizados (molécula) respectivamente y reducen el espacio de Hilbert al modelo que se está considerando.

Este problema consiste en calcular el estado fundamental del sistema descrito por el hamiltoniano (C.4) considerando estados del tipo

$d_{m\sigma}^\dagger c_{m'\sigma'}^\dagger c_{m''\sigma''}^\dagger c_{m'''\sigma'''}^\dagger \dots$ (para una partícula $d_{m\sigma}^\dagger$ en los estados localizados), o
 $d_{m\sigma}^\dagger d_{m'\sigma'}^\dagger c_{m''\sigma''}^\dagger c_{m'''\sigma'''}^\dagger \dots$ (para dos partículas $d_{m\sigma}^\dagger d_{m'\sigma'}^\dagger$ en los estados localizados). La diagonalización resulta compleja. Es por ello que es conveniente realizar una serie de consideraciones para simplificar este cálculo.

Para empezar, se puede tener en cuenta que los estados de menor energía son los tripletes, es decir, aquellos estados que tienen dos partículas ($d_{m\sigma}^\dagger$) en el nivel localizado. Por otro lado, si se tiene en cuenta que el hamiltoniano (C.4) conmuta con sí mismo,

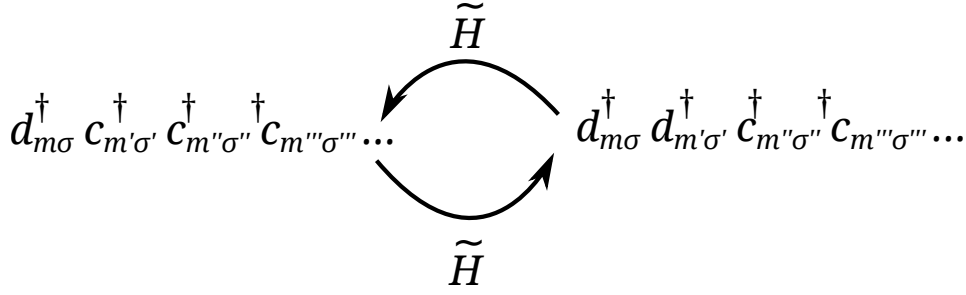


Figura C.1: Esquema de la aplicación de \tilde{H}^2 a un estado con dos partículas $d_{m\sigma}^\dagger$.

también se cumple que $[H^2, H] = 0$. Por lo tanto, los autoestados de H^2 son también autoestados de H . Teniendo en cuenta que $P_{2d}^2 = P_{2d}$, de acuerdo con la Ec. (C.5) esto puede escribirse como

$$H^2 = P_{2d} \tilde{H}^2 P_{2d}. \quad (\text{C.7})$$

Por otro lado, se sabe que el hamiltoniano también conmuta con el operador número total de partículas ($[H, N] = 0$), con $N = 2, 3, \dots, 8$ en el caso en donde nos restringimos a los estados de dos partículas ocupando el nivel localizado. Entonces, el hamiltoniano será diagonal a bloques en una base de estados con el mismo número total de partículas. Por último, teniendo en cuenta que no hay ningún término de intercambio de espín, también se cumple que $[H, S] = 0$ y $[H, S_z] = 0$. Por lo tanto, se consideran los estados de dos partículas $d_{m\sigma}^\dagger$ del tipo $|N, S, S_z\rangle$ como una buena base para la diagonalización.

Con estas consideraciones, puede afirmarse que el problema equivalente se reduce al cálculo de matrices del tipo

$$M(N, S, S_z) = V^2 \langle N, S, S_z | \sum_{i\sigma} d_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \sum_{i\sigma} c_{m\sigma}^\dagger d_{m\sigma} | N, S, S_z \rangle. \quad (\text{C.8})$$

Nótese que al estado $|N, S, S_z\rangle$ sólo se le puede destruir una partícula $d_{m\sigma}^\dagger$, dando lugar a un estado con $n_d = 1$. Posteriormente, sólo se puede crear una partícula $d_{m'\sigma'}^\dagger$ debido a la proyección sobre el subespacio arriba mencionado. Un esquema de esto viene dado en la Fig. C.1.

La construcción de la totalidad de los estados $|N, S, S_z\rangle$ consiste entonces en acoplar dos partículas $d_{m\sigma}^\dagger$ con estados de conducción $|l_2, l_2^z; s_2, s_2^z\rangle_c$, con $n_c = 0, 1, 2, \dots, 6$. Definiendo por simplicidad $|N, S, S_z\rangle \equiv |S, S_z\rangle$, esto se realiza de la siguiente manera

$$|S, S_z\rangle = \sum_{s_1^z = -s_1}^{s_1} \sum_{s_2^z = -s_2}^{s_2} \langle s_1 s_1^z, s_2 s_2^z | S S_z \rangle \hat{O}_d(l_1, l_1^z; s_1, s_1^z) |l_2, l_2^z; s_2, s_2^z\rangle_c, \quad (\text{C.9})$$

donde $\langle s_1 s_1^z, s_2 s_2^z | S S_z \rangle$ es el coeficiente Clebsch–Gordan correspondiente y $\hat{O}_d(l_1, l_1^z; s_1, s_1^z)$

son los operadores de creación de dos partículas en el nivel localizado de tal forma que $\hat{O}_d(l, l^z; s, s^z) |0\rangle$ es un triplete con proyección de momento angular (de espín) l^z (s^z). Los mismos tienen la forma

$$\begin{aligned}
\hat{O}_d(1, 1; 1, 1) &= d_{1\uparrow}^\dagger d_{0\uparrow}^\dagger, \\
\hat{O}_d(1, 1; 1, 0) &= (d_{1\uparrow}^\dagger d_{0\downarrow}^\dagger + d_{1\downarrow}^\dagger d_{0\uparrow}^\dagger)/\sqrt{2}, \\
\hat{O}_d(1, 1; 1, -1) &= d_{1\downarrow}^\dagger d_{0\downarrow}^\dagger, \\
\hat{O}_d(1, 0; 1, 1) &= d_{1\uparrow}^\dagger d_{-1\uparrow}^\dagger, \\
\hat{O}_d(1, 0; 1, 0) &= (d_{1\uparrow}^\dagger d_{-1\downarrow}^\dagger + d_{1\downarrow}^\dagger d_{-1\uparrow}^\dagger)/\sqrt{2}, \\
\hat{O}_d(1, 0; 1, -1) &= d_{1\downarrow}^\dagger d_{-1\downarrow}^\dagger, \\
\hat{O}_d(1, -1; 1, 1) &= d_{0\uparrow}^\dagger d_{-1\uparrow}^\dagger, \\
\hat{O}_d(1, -1; 1, 0) &= (d_{0\uparrow}^\dagger d_{-1\downarrow}^\dagger + d_{0\downarrow}^\dagger d_{-1\uparrow}^\dagger)/\sqrt{2}, \\
\hat{O}_d(1, -1; 1, -1) &= d_{0\downarrow}^\dagger d_{-1\downarrow}^\dagger,
\end{aligned} \tag{C.10}$$

Para hallar el estado fundamental, resta calcular las matrices $M(N, S, S_z)$ de la Ec (C.8). Dicho cálculo se llevó a cabo numéricamente utilizando un algoritmo que tiene en cuenta el álgebra fermiónica. El estado resultante es un singlete de espín y orbital, no degenerado y con $N = 6$ partículas ($n_d = 2$ y $n_c = 4$). El mismo puede escribirse como

$$\begin{aligned}
|e_2^s\rangle \equiv |0, 0\rangle &= \frac{1}{3} \sum_{m>m'} \left[d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\uparrow}^\dagger c_{m\uparrow} c_{m'\uparrow} + \frac{1}{2} (d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\downarrow}^\dagger + d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\uparrow}^\dagger) \right. \\
&\quad \left. (c_{m\uparrow} c_{m'\downarrow} + c_{m\downarrow} c_{m'\uparrow}) + d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\downarrow}^\dagger c_{m\downarrow} c_{m'\downarrow} \right] |F\rangle,
\end{aligned} \tag{C.11}$$

donde $|F\rangle$ es el estado lleno de electrones de conducción, que tiene la forma

$$|F\rangle = \prod_{m\sigma} c_{m\sigma}^\dagger |0\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{0\uparrow}^\dagger c_{0\downarrow}^\dagger c_{-1\uparrow}^\dagger c_{-1\downarrow}^\dagger |0\rangle. \tag{C.12}$$

El estado fundamental cumple

$$H^2 |e_2^s\rangle = 6V^2 |e_2^s\rangle, \tag{C.13}$$

por lo que la energía del estado fundamental en el caso simétrico es

$$\epsilon_{gs}^s = \frac{\epsilon}{2} - \sqrt{\left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 + 6V^2}. \tag{C.14}$$

En el caso no simétrico, que se corresponde al modelo utilizado en el capítulo 4, hay

que eliminar el triplete $|xz, yz, M\rangle$. Esto es equivalente a suprimir los operadores del tipo $\hat{O}_d(1, 0; 1, s^z)$ [cuarto, quinto y sexto término de las Ecs. (C.10)] y llevar a cabo el mismo cálculo.

El resultado es también un singlete orbital y de espín que tiene la forma

$$|e_2^{ns}\rangle \equiv |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{m>m'} \left[d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\uparrow}^\dagger c_{m\uparrow} c_{m'\uparrow} + \frac{1}{2} (d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\downarrow}^\dagger + d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\uparrow}^\dagger) \right. \\ \left. (c_{m\uparrow} c_{m'\downarrow} + c_{m\downarrow} c_{m'\uparrow}) + d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\downarrow}^\dagger c_{m\downarrow} c_{m'\downarrow} \right] |F\rangle, \quad (\text{C.15})$$

donde la prima sobre la suma indica que se excluye el término $m = 1$ y $m' = -1$. Su correspondiente energía es

$$\epsilon_{gs}^{ns} = \frac{\epsilon}{2} - \sqrt{\left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 + \frac{9}{2}V^2}. \quad (\text{C.16})$$

Se han explorado otras relaciones entre las hibridaciones ($V_\pi = \alpha V_z$, con $\alpha > 1$), obteniendo siempre un singlete no degenerado como estado fundamental. Por lo tanto, se puede concluir que el sistema estudiado en el capítulo 4 es un líquido de Fermi y, en consecuencia, la aproximación de bosones esclavos en campo medio es aplicable.

Bibliografia

- [1] Hewson, A. C. The Kondo problem to heavy fermions, tomo 2. Cambridge University press, 1997. 1, 87, 92
- [2] Kondo, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of theoretical physics*, **32** (1), 37–49, 1964. 1
- [3] Wilson, K. G. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Reviews of modern physics*, **47** (4), 773, 1975. 2, 76
- [4] Yang, C., Feiguin, A. E. Unveiling the internal entanglement structure of the kondo singlet. *Physical Review B*, **95** (11), 115106, 2017. 2
- [5] Anderson, P. W. Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, **124** (1), 41, 1961. 3
- [6] Schrieffer, J. R., Wolff, P. A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Physical Review*, **149** (2), 491, 1966. 7
- [7] Langreth, D. C. Friedel sum rule for anderson’s model of localized impurity states. *Physical Review*, **150** (2), 516, 1966. 12, 46
- [8] Tosi, L., Roura-Bas, P., Aligia, A. A. A. Transition between SU (4) and SU (2) Kondo effect. *Physica B: Condensed Matter*, **407** (16), 3259–3262, 2012. 12, 47
- [9] Fano, U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, **124**, 1866, 1961. 13
- [10] Aligia, A. A., Lobos, A. M. Mirages and many-body effects in quantum corrals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17** (13), S1095, 2005. 14, 41, 52, 68
- [11] Hulbert, S. L., Johnson, P. D., Stoffel, N. G., Royer, W. A., Smith, N. V. Crystal-induced and image-potential-induced empty surface states on Cu (111) and Cu (001). *Physical Review B*, **31** (10), 6815, 1985. 15, 19
- [12] Limot, L., Pehlke, E., Kröger, J., Berndt, R. Surface-state localization at adatoms. *Physical review letters*, **94** (3), 036805, 2005. 15, 22, 25, 26, 33, 49, 51

-
- [13] Cercellier, H., Didiot, C., Fagot-Revurat, Y., Kierren, B., Moreau, L., Malterre, D., *et al.* Interplay between structural, chemical, and spectroscopic properties of Ag/ Au (111) epitaxial ultrathin films: A way to tune the rashba coupling. *Physical Review B*, **73** (19), 195413, 2006. 15, 34
- [14] Plihal, M., Gadzuk, J. W. Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances: Nonmagnetic and Kondo impurities. *Physical Review B*, **63** (8), 085404, 2001. 16, 18, 28, 51, 52
- [15] Mahan, G. D. Many-Particle Physics, Ch. 10, 1981. 17
- [16] Wagner, J., Hanke, W., Scalapino, D. J. Optical, magnetic, and single-particle excitations in the multiband Hubbard model for cuprate superconductors. *Physical Review B*, **43** (13), 10517, 1991. 17
- [17] Manoharan, H., Lutz, C., Eigler, D. Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature*, **403** (6769), 512, 2000. 18, 52
- [18] Knorr, N., Schneider, M. A., Diekhöner, L., Wahl, P., Kern, K. Kondo effect of single Co adatoms on Cu surfaces. *Physical review letters*, **88** (9), 096804, 2002. 19, 29, 51
- [19] Eigler, D. M., Schweizer, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, **344** (6266), 524, 1990. 21
- [20] Kevan, S. D., Gaylord, R. H. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. *Physical Review B*, **36** (11), 5809, 1987. 25
- [21] Olsson, F. E., Persson, M., Borisov, A. G., Gauyacq, J.-P., Lagoute, J., Fölsch, S. Localization of the Cu (111) surface state by single Cu adatoms. *Physical review letters*, **93** (20), 206803, 2004. 27
- [22] Schiller, A., Hershfield, S. Theory of scanning tunneling spectroscopy of a magnetic adatom on a metallic surface. *Physical Review B*, **61** (13), 9036, 2000. 27
- [23] Agam, O., Schiller, A. Projecting the Kondo effect: Theory of the quantum mirage. *Physical review letters*, **86** (3), 484, 2001. 29
- [24] Fernández, J., Moro-Lagares, M., Serrate, D., Aligia, A. A. Manipulation of the surface density of states of Ag (111) by means of resonators: Experiment and theory. *Physical Review B*, **94** (7), 075408, 2016. 34

-
- [25] Abd El-Fattah, Z. M., Matena, M., Corso, M., Ormaza, M., Ortega, J. E., Schiller, F. Modifying the Cu (111) Shockley surface state by Au alloying. *Physical Review B*, **86** (24), 245418, 2012. 34, 50
- [26] Neuhold, G., Horn, K. Depopulation of the Ag (111) surface state assigned to strain in epitaxial films. *Physical review letters*, **78** (7), 1327, 1997. 34, 50
- [27] Roura-Bas, P. Universal scaling in transport out of equilibrium through a single quantum dot using the noncrossing approximation. *Physical Review B*, **81** (15), 155327, 2010. 40
- [28] Scott, G. D., Keane, Z. K., Ciszek, J. W., Tour, J. M., Natelson, D. Universal scaling of nonequilibrium transport in the Kondo regime of single molecule devices. *Physical Review B*, **79** (16), 165413, 2009. 40
- [29] Serrate, D., Moro-Lagares, M., Piantek, M., Pascual, J. I., Ibarra, M. R. Enhanced hydrogen dissociation by individual Co atoms supported on Ag(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (11), 5827–5832, 2014. 41
- [30] Aligia, A. A., Roura-Bas, P., Florens, S. Impact of capacitance and tunneling asymmetries on coulomb blockade edges and kondo peaks in nonequilibrium transport through molecular quantum dots. *Physical Review B*, **92** (3), 035404, 2015. 45
- [31] Fernández, J., Lisandrini, F., Roura-Bas, P., Gazza, C., Aligia, A. A. Width of the charge-transfer peak in the SU(N) impurity Anderson model and its relevance to nonequilibrium transport. *Physical Review B*, **97** (4), 045144, 2018. 45
- [32] Merino, J., Gunnarsson, O. Role of surface states in scanning tunneling spectroscopy of (111) metal surfaces with Kondo adsorbates. *Physical review letters*, **93** (15), 156601, 2004. 48
- [33] Krishna-Murthy, H. R., Wilkins, J., Wilson, K. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. I. Static properties for the symmetric case. *Physical Review B*, **21** (3), 1003, 1980. 48, 99
- [34] Krishna-Murthy, H. R., Wilkins, J. W., Wilson, K. G. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. II. Static properties for the asymmetric case. *Physical Review B*, **21** (3), 1044, 1980. 48, 99
- [35] Henzl, J., Morgenstern, K. Contribution of the surface state to the observation of the surface Kondo resonance. *Physical review letters*, **98** (26), 266601, 2007. 51

- [36] Újsághy, O., Kroha, J., Szunyogh, L., Zawadowski, A. Theory of the Fano resonance in the STM tunneling density of states due to a single Kondo impurity. *Physical review letters*, **85** (12), 2557, 2000. 51
- [37] Morgenstern, K., Braun, K. F., Rieder, K. H. Surface-state depopulation on small Ag (111) terraces. *Physical review letters*, **89** (22), 226801, 2002. 51
- [38] Schneider, M. A., Wahl, P., Diekhöner, L., Vitali, L., Wittich, G., Kern, K. Kondo effect of Co adatoms on Ag monolayers on noble metal surfaces. *Japanese journal of applied physics*, **44** (7S), 5328, 2005. 52
- [39] Xie, K. X., Li, Q. L., Li, X. X., Miao, B. F., Sun, L., Ding, H. F. Surface reconstruction induced Co Kondo resonance width modulation on one monolayer Ag covered Cu (111). *Surface Science*, 2018. 52
- [40] Li, Q., Zheng, C., Wang, R., Miao, B., Cao, R., Sun, L., *et al.* Role of the surface state in the Kondo resonance width of a Co single adatom on Ag (111). *Physical Review B*, **97** (3), 035417, 2018. 52, 53, 55
- [41] Moro-Lagares M. Engineering Spin Structures at the Atomic Scale. PhD Thesis, Instituto de Nanociencia de Aragón, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain. Fig. 4.19. 56
- [42] Barral, M. A., Di Napoli, S., Blesio, G., Roura-Bas, P., Camjayi, A., Manuel, L. O., *et al.* Kondo behavior and conductance through *3d* impurities in gold chains doped with oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, **146** (9), 092315, 2017. 56
- [43] Moro-Lagares, M., Fernández, J., Roura-Bas, P., Ibarra, M. R., Aligia, A. A., Serrate, D. Quantifying the leading role of the surface state in the Kondo effect of Co/Ag (111). *Physical Review B*, **97** (23), 235442, 2018. 58
- [44] Madhavan, V., Chen, W., Jamneala, T., Crommie, M. F., Wingreen, N. S. Tunneling into a single magnetic atom: spectroscopic evidence of the Kondo resonance. *Science*, **280** (5363), 567–569, 1998. 58
- [45] Minamitani, E., Tsukahara, N., Matsunaka, D., Kim, Y., Takagi, N., Kawai, M. Symmetry-driven novel Kondo effect in a molecule. *Physical review letters*, **109** (8), 086602, 2012. 69, 71, 74, 81
- [46] Minamitani, E., Matsunaka, D., Tsukahara, N., Takagi, N., Kawai, M., Kim, Y. Density Functional Theory Calculation for Magnetism of Fe-Phthalocyanine Molecules on Au (111). *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **10**, 38–44, 2012. 69

-
- [47] Lobos, A. M., Romero, M., Aligia, A. A. Spectral evolution of the SU (4) kondo effect from the single impurity to the two-dimensional limit. *Physical Review B*, **89** (12), 121406, 2014. 70
- [48] Fernández, J., Aligia, A. A., Lobos, A. M. Valence fluctuations in a lattice of magnetic molecules: Application to iron (ii) phtalocyanine molecules on Au (111). *EPL (Europhysics Letters)*, **109** (3), 37011, 2015. 70, 81, 83
- [49] Aligia, A. A., Balseiro, C. A., Proetto, C. R. Integrability of a general model for intermediate valence. *Physical Review B*, **33** (9), 6476, 1986. 74
- [50] Kotliar, G., Ruckenstein, A. E. New functional integral approach to strongly correlated fermi systems: The gutzwiller approximation as a saddle point. *Physical review letters*, **57** (11), 1362, 1986. 78, 94
- [51] Coleman, P. New approach to the mixed-valence problem. *Physical Review B*, **29** (6), 3035, 1984. 91

Publicaciones

1. Publicaciones relacionadas con esta tesis:

- a)* Manipulation of the surface density of states of Ag(111) by means of resonators: Experiment and theory
J. Fernández, María Moro-Lagares, D. Serrate and A. A. Aligia
Phys. Rev. B **94**, 075408 (2016)
- b)* Kondo temperature when the Fermi level is near a step in the conduction density of states
J. Fernández, A. A. Aligia, P. Roura-Bas and J. A. Andrade
Phys. Rev. B **95**, 045143 (2017)
- c)* Quantifying the leading role of the surface state in the Kondo effect of Co/Ag(111)
M. Moro-Lagares, *J. Fernández*, P. Roura-Bas, M. R. Ibarra, A. A. Aligia and D. Serrate
Phys. Rev. B **97**, 235442 (2018)
- d)* Two-stage three-channel Kondo physics for an FePc molecule on the Au(111) surface
J. Fernández, P. Roura-Bas, A. Camjayi, A. A. Aligia
J. Phys.: Condens. Matter **30**, 374003 (2018)

2. Publicaciones relacionadas con esta tesis que no forman parte de la misma:

- a)* Valence fluctuations in a lattice of magnetic molecules: Application to iron(II) phthalocyanine molecules on Au(111)
J. Fernández, A. A. Aligia and A. M. Lobos
Europhys. Lett. **109**, 37011 (2015)
- b)* Width of the charge-transfer peak in the $SU(N)$ impurity Anderson model and its relevance to nonequilibrium transport
J. Fernández, F. Lisandrini, P. Roura-Bas, C. Gazza and A. A. Aligia
Phys. Rev. B **97**, 045144 (2018)

Agradecimientos

A quien que tenga la deferencia de leer estas líneas no le será un hecho desconocido que la realización de una tesis no es un proceso individual, sino colectivo. Es por eso que, lejos de ser un compromiso, resulta un placer agradecerle a las siguientes personas:

Al Dr. Armando Aligia, director de esta tesis. Imprescindible tanto por la paciencia, dedicación y enseñanzas que me ha brindado, como también por su calidad personal y profesional.

Al Dr. Pablo Roura-Bas, con quien he tenido la oportunidad de colaborar intensamente y cuyas enseñanzas han sido de gran utilidad para mi formación. Al Dr. Pablo S. Cornaglia por las valiosas discusiones respecto a esta tesis.

A los integrantes del grupo de Teoría de la Materia Condensada del Centro Atómico Bariloche, quienes me han ofrecido un más que grato lugar de trabajo en donde desarrollarme académicamente.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento que permitió el desarrollo de mis estudios doctorales.

A mi compañera Andrea, que me ha acompañado durante todo mi posgrado regalándome mucho cariño y momentos de mucha felicidad. Su apoyo en esta etapa de nuestras vidas permanecerá en mi memoria y en mi corazón.

A los amigos que tengo la fortuna de tener. A mis estimados compañeros de la Universidad de Granada, quienes han tenido la amabilidad de acompañarme en los días de estudio haciéndolos muy amenos. A los hermanos de la vida con quienes tuve la dicha de crecer en Cañada de Gómez. A todos ellos también les ofrezco mis disculpas por no llevar adelante la más que complicada tarea de nombrarlos.

A mi amorosa familia. A mi padre Raúl Fernández y a mi madre Fabiana Trillini. Gracias a su inconmensurable sacrificio han permitido y alentado el desarrollo de mi formación y la de mis queridos hermanos, Manuel y Gonzalo. A ellos les va mi humilde dedicatoria de esta tesis.

A todos ellos, mi más sincero y profundo agradecimiento.

